Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO. 10270

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Thierry DREYFUS

SYNTHESE ET HOMOPOLYMERISATION DE COLORANTS INSATURES

SYNTHESE DE COPOLYMERES DU STYRENE COLORES PAR STRUCTURE

Soutenue le 10 JUILLET 1974

MM.	C. CAULLET,	Professeur	Président
	P. DUHAMEL,	Professeur	Examinateur
	E. MARECHAL,	Professeur	Rapporteur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544701_0024

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Thierry DREYFUS

SYNTHESE ET HOMOPOLYMERISATION DE COLORANTS INSATURES

SYNTHESE DE COPOLYMERES DU STYRENE COLORES PAR STRUCTURE

Soutenue le 10 JUILLET 1974

MM.	C. CAULLET ,	Professeur	Président
	P. DUHAMEL ,	Professeur	Examinateur
	E. MARECHAL ,	Professeur	Rapporteur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

Je remercie Monsieur le Professeur CAULLET qui a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur DUHAMEL qui s'est intéressé à ce travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, de m'avoir permis de poursuivre ces recherches dans son établissement.

Je remercie Monsieur le Professeur MARECHAL, qui a dirigé ces travaux, pour la bienveillance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je remercie Monsieur R. GANGNEUX, directeur des recherches de la division colorant de PCUK pour m'avoir donné la possibilité de préparer cette thèse.

Je remercie Monsieur PH. GANGNEUX pour sa précieuse collaboration.

Je remercie Mesdames BENARD, HEBERT, LIBERT pour l'aide qu'elles m'ont apportée au cours de mon travail.

Mes remerciements vont aussi à mes camarades et au personnel de l'I.N.S.C.I.R. pour l'ambiance chaleureuse et l'aide qu'ils m'ont apportée pendant mon trav

INTRODUCTION

Des travaux récents effectués dans nos laboratoires par GANGNEUX (1), PETIT (2), BONNET (3) sur la synthèse des polyamides et polyuréthanes colorés par structure ont montré que l'intérêt industriel des produits obtenus était suffisant pour étendre la gamme de ces matériaux colorés à divers copolymères. Dans cet esprit divers monomères colorés ont été copolymérisés avec le styrène ou l'acrylonitrile. C'est au premier de ces deux monomères que nous nous sommes intéressés et l'étude de sa copolymérisation avec divers colorants insaturés que nous avons préparés fait l'objet de ce travail. Quelques travaux ont été effectués concernant soit l'homopolymérisation (4) soit la copolymérisation (5) de monomères colorés, mais aucune étude détaillée portant sur l'influence de l'introduction du motif colorant dans la chaîne ne peut être trouvée dans la littérature. Pour réaliser ce travail, nous avons d'abord synthétisé des colorants à terminaisons polymérisables, puis nous les avons homopolymérisés et copolymérisés avec le styrène. Nous avons étudié l'influence de l'introduction de motifs colorés sur quelques caractéristiques physiques telles que la masse molaire, la viscosité, la température de transition vitreuse, etc...

I - GENERALITES SUR LE POLYSTYRENE

I - CHIMIE DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE DU STYRENE

Les éléments de cette chimie sont assez simples, mais les détails des processus, l'exacte nature du polymère, l'influence des différents facteurs sur les masses molaires forment un ensemble assez complexe.

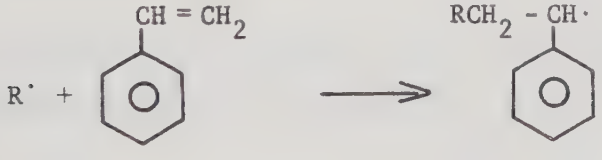
La polymérisation radicalaire peut être schématiquement représentée par trois étapes essentielles : amorçage, propagation, et terminaison.

1) Amorçage

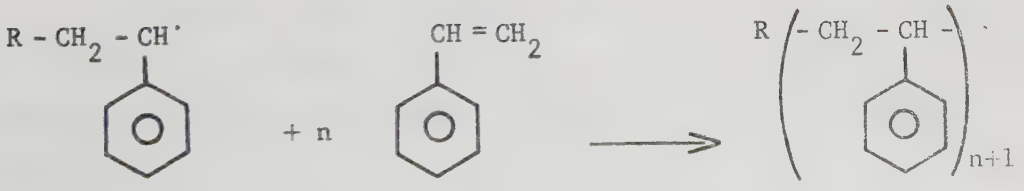
Il débute par la formation de radicaux libres $R^{\cdot}$. Ces radicaux proviennent de la scission d'un amorceur A tel que le peroxyde de benzoyle (Bz_2O_2) ou l'azobisisobutyronitrile (ABIBN).

$$A \longrightarrow 2\ R^{\cdot}$$

L'étape suivante constitue l'amorçage proprement dit :



2) Propagation



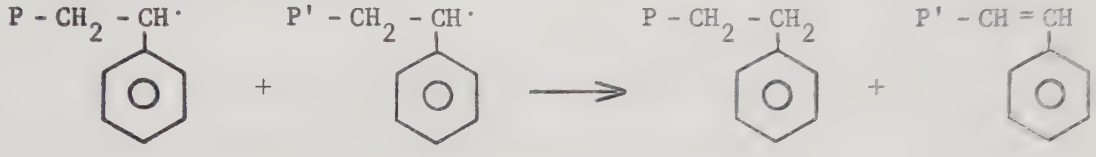
L'association tête à queue est le plus probable pour des raisons d'ordre stérique (6).

3) Terminaison

La terminaison peut se produire de différentes manières, la plus simple étant l'addition de deux radicaux.

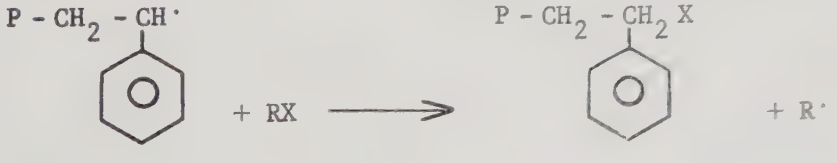
$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow R - R'$$

On pense que pour le styrène, cette réaction est prédominante. Cependant un autre mécanisme, la dismutation peut aussi contribuer à l'arrêt des chaînes.



4) Réactions de transfert

La terminaison d'une chaîne peut aussi s'effectuer par une réaction de transfert avec une autre entité : solvant, monomère, etc...



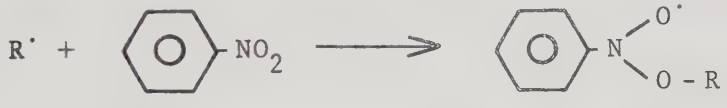
Le polymère cesse de croître alors qu'un nouveau radical agit comme amorceur. Ce processus a un effet important sur la masse moléculaire du produit final, et éventuellement sur sa structure (transfert au polymère).

5) Inhibiteurs et ralentisseurs

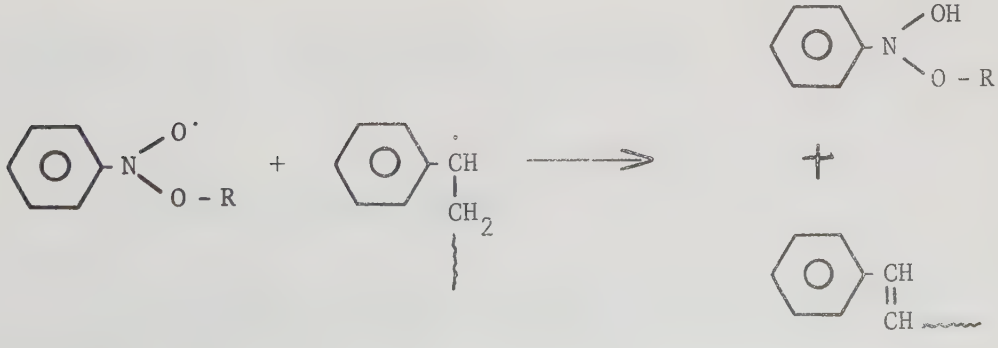
Un inhibiteur est un composé quelconque qui arrête complètement une réaction. Un ralentisseur est un composé qui retarde le démarrage de la polymérisation de façon importante. Pendant longtemps celle-ci a une vitesse très faible. Les réactions d'inhibition et de ralentissement peuvent être, soit du type addition radicalire, soit du type transfert.

Parmi les fonctions inhibitrices de polymérisation radicalaire on peut signaler les quinones, les dérivés nitrés. Compte tenu du fait que ces fonctions sont très fréquemment rencontrées dans les molécules de colorants, nous ajoutons quelques précisions sur leur mode d'action. Les dérivés nitrés sont des inhibiteurs faibles ou des ralentisseurs vis-à-vis de la polymérisation du styrène.

On a suggéré que les polymères à terminaison radicalaire réagissent sur l'atome d'oxygène du dérivé nitro.



Le radical intermédiaire peut avoir une certaine croissance par addition de monomères avant d'être arrêté par l'action d'un autre polymère à terminaison radicalaire.



6) Copolymérisation

Un copolymère est formé par l'introduction dans la même chaîne de motifs correspondant à deux monomères M_1 et M_2. La masse molaire du copolymère obtenu est comme pour un homopolymère déterminé par le rapport de la vitesse de propagation à la somme des vitesses de terminaison et de transfert. Le polymère peut se terminer soit par M_1 soit par M_2. De nombreuses expériences ont montré que dans le cas du polystyrène, la dernière unité a seule de l'importance sur la réactivité du radical.

On a donc quatre réactions possibles.

$$\sim\sim M_1^{\cdot} + M_1 \longrightarrow \sim\sim M_1^{\cdot} \qquad k_{11}$$
$$\sim\sim M_1^{\cdot} + M_2 \longrightarrow \sim\sim M_2^{\cdot} \qquad k_{12}$$
$$\sim\sim M_2^{\cdot} + M_1 \longrightarrow \sim\sim M_1^{\cdot} \qquad k_{21}$$
$$\sim\sim M_2^{\cdot} + M_2 \longrightarrow \sim\sim M_2^{\cdot} \qquad k_{22}$$

constantes

Les valeurs des constantes étant indépendantes des longeurs de chaînes,

on pose $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ $r_2 \frac{k_{22}}{k_{21}}$

r_1 et r_2 sont les rapports de réactivité de chaque monomère. Ils montrent la préférence qu'a un radical à s'additionner à tel monomère plutôt qu'à tel autre.

II - TECHNOLOGIE DE LA POLYMERISATION DU STYRENE

1) Polymérisation en masse

La polymérisation en masse du styrène est très utilisée tant au laboratoire que dans l'industrie.

Dans le cas du styrène, le polymère est soluble dans le monomère qui n'a pas encore réagi et avec lequel il forme un ensemble visqueux. Lors d'une polymérisation en masse, la chaleur de formation du polymère et les réactivités relatives du radical du monomère jouent un rôle essentiel.

Pour obtenir un contrôle adéquat de la température et de la masse molaire lors d'une polymérisation en masse, on peut utiliser différentes techniques.

a) arrêter la réaction quand on arrive à un sirop visqueux puis séparer le polymère, par exemple par vaporisation du monomère restant.

b) Garder une vitesse de polymérisation faible en opérant à des températures peu élevées et avec un amorceur peu actif utilisé à de faibles concentrations.

c) Assurer une grande surface de contact entre la masse de polymère et les échangeurs de chaleur.

d) Effectuer la polymérisation en plusieurs étapes.

Des travaux (7) ont montré que lors d'une polymérisation en masse du styrène, il se formait peu de branchements et que la terminaison se faisait généralement par combinaison de deux polymères radicaux.

Comme dans de nombreux cas, la vitesse de polymérisation du styrène est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur.

La polymérisation du styrène en laboratoire se fait aisément en tube fermé.

L'oxygène n'est pas un retardateur, en effet, il provoque des formations de peroxydes avec les radicaux styréniques.

On pense que le peroxyde de benzoyle provoque des transferts.

Procédés industriels

Les procédés de fabrication industrielle commencent généralement par la préparation de sirops contenant quarante à soixante pour cent de solide. On opère généralement à la pression atmosphérique dans un réacteur muni d'un agitateur à palette avec ou sans amorceur.

A partir de ce point, on vaporise le monomère pour récupérer le polymère ou bien on continue la polymérisation à une température beaucoup plus élevée que précédemment.

Le matériel est spécialement conçu pour obtenir un bon contrôle de la réaction tant du point de vue température que du point de vue masse molaire.

2) Polymérisation en suspension

Dans la polymérisation en suspension, un monomère est dispersé, par une forte agitation, en gouttelettes réparties dans une phase liquide dans laquelle ni le monomère, ni le polymère ne sont solubles. La polymérisation s'effectue à l'intérieur des gouttelettes.

Pour éviter la coagulation des gouttelettes formées, on ajoute généralement au milieu dispersant, le plus souvent l'eau, des anti-coagulants. Les amorceurs qui sont généralement utilisés sont solubles dans le monomère.

La polymérisation en suspension doit son important développement industriel à diverses raisons dont deux essentielles : élimination aisée de la chaleur dégagée et obtention de polymères sous une forme aisément filtrable.

Dans le cas du styrène, on peut envisager deux types de polymérisation en suspension.

Polymérisation en milieu dispersé

La phase aqueuse contient des polymères de masses molaires élevées, par exemple du polyalcool vinylique. Les amorceurs sont solubles dans l'eau (ex : persulfates).

L'amorçage se fait soit dans la phase aqueuse soit dans la phase monomère.

Polymérisation en perles

La phase aqueuse contient des supports inorganiques, les amorceurs sont solubles dans le monomère, l'amorçage se fait dans les gouttes de monomères.

Parmi les facteurs essentiels influant sur la polymérisation, on a

- l'agitation
- le rapport entre les deux phases
- l'agent anti-coagulant
- la température
- l'amorceur.

La polymérisation en suspension présente quelques inconvénients. Il est en effet difficile de faire des opérations très reproductibles au laboratoire. Les incidents techniques (prise en masse) peuvent avoir industriellement de très graves conséquences.

3) Polymérisation en émulsion

Le mécanisme de cette polymérisation est très complexe, même aujourd'hui tous ses aspects ne sont pas connus.

Généralement, on explique le phénomène dans des conditions que l'on pourrait qualifier d'idéales.

Ce système idéal contient uniquement les produits essentiels. L'eau, un monomère insoluble dans l'eau, un émulsifiant, un amorceur de type radicalaire. Le mécanisme a été décrit par HARKINS (9).

Dans des solutions aqueuses diluées d'émulsifiant au-dessus d'une concentration critique, on a formation d'agglomérats d'émulsifiant : les micelles. Une centaine de ces molécules se regroupent plus ou moins sous forme de sphère, chaque partie hydrophobe de la molécule est dirigée vers le centre du micelle. Il y a environ 10^{18} micelles par millilitre aux conditions habituelles. Ces micelles ont un diamètre d'environ 50 Å.

a) Quand on introduit sous agitation un monomère insoluble dans l'eau (ce qui est le cas du styrène), on disperse ce dernier sous forme de gouttes stabilisées par l'émulsifiant. Ces gouttes sont assez grosses (1 μ de diamètre). Cependant une petite quantité ($\sim$ 1 %) est solubilisée dans les micelles qui gonflent. En plus une très faible partie est dissoute dans l'eau (pour le styrène $\sim$ 0,04 %), elle joue le rôle d'agent de transport des gouttes de monomère jusqu'aux micelles.

b) Dans le système idéal, on pense que l'amorçage de type radicalaire se fait dans la phase aqueuse. Comme un amorceur de type persulfate peut produire à 50°C environ 10^{13} radicaux libres par millilitre et par seconde, on peut raisonnablement penser qu'en très peu de temps des radicaux vont rencontrer une micelle gonflée de monomères dans laquelle la polymérisation va débuter.

Après l'amorçage, la polymérisation se poursuit rapidement dans les micelles et il y a formation de particules de latex. L'émulsifiant est adsorbé à la surface des particules croissantes et servent de pellicules colloïdales, évitant ainsi que les particules ne s'agglutinent, ce qui provoquerait la coagulation du latex.

c) Il y a donc une disparition de l'émulsifiant dans le latex, de ce fait des micelles se désagrègent pour revenir à la concentration critique en émulsifiant. Après une conversion d'environ 10 à 20 %, les micelles ont disparu.

Après ce stade, aucune autre nouvelle particule de latex n'est formée, et la propagation se poursuit vers les particules de latex entraînant ainsi la polymérisation.

d) Quand on arrive à un taux de conversion d'environ 60 %, les gouttelettes de monomère disparaissent. Le taux de conversion du monomère diminue.

Le système dont nous avons parlé est un système idéal qui peut être modifié par certains facteurs qui sont :

- la solubilité du monomère
- la solubilité de l'amorceur dans la phase organique et la nature de l'amorceur
- le type d'émulsifiant
- les inhibiteurs et agents de transfert
- les modifieurs
- divers corps tels que des stabilisateurs, des électrolytes
- le rapport des phases.

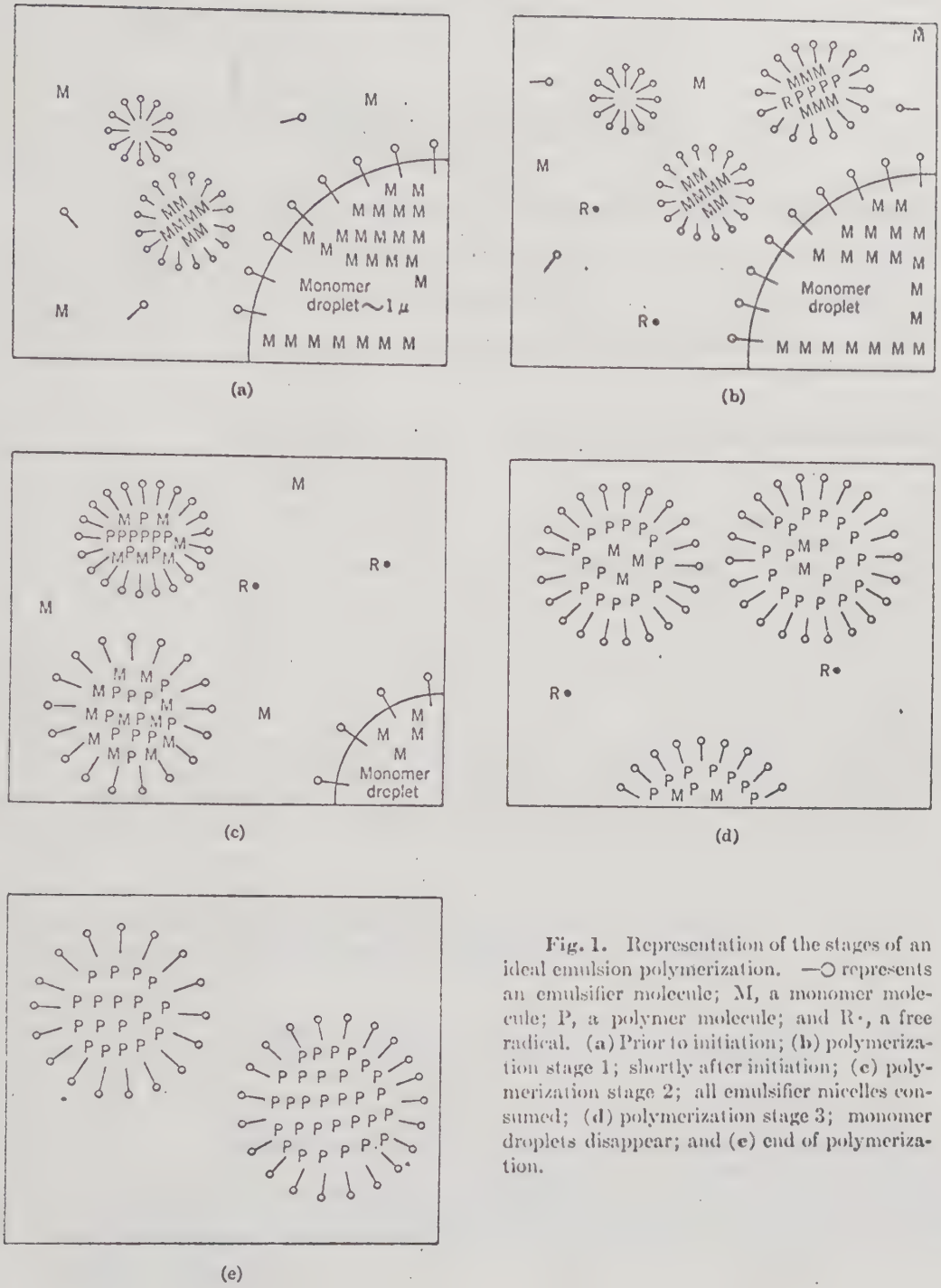


Fig. 1. Representation of the stages of an ideal emulsion polymerization. —○ represents an emulsifier molecule; M, a monomer molecule; P, a polymer molecule; and R·, a free radical. (a) Prior to initiation; (b) polymerization stage 1; shortly after initiation; (c) polymerization stage 2; all emulsifier micelles consumed; (d) polymerization stage 3; monomer droplets disappear; and (e) end of polymerization.

4) Polymérisation en solution

L'avantage de la polymérisation en solution sur la polymérisation en masse est un meilleur contrôle de la réaction; de plus le maniement des solutions moins visqueuses est plus aisé. Enfin, par suite de la dilution, on obtient des polymères moins branchés.

Le mécanisme de la réaction est celui que nous avons indiqué dans la première partie.

Les désavantages de ce procédé sont :

- de faibles rendements
- des masses molaires faibles.

C'est pour cela que dans l'industrie on utilise des procédés en continu permettant un recyclage du solvant et du monomère.

III - CARACTERISATION ET PROPRIETES PHYSIQUES

1) Masse molaire, distribution des masses

BREITENBACH (10) a montré que la distribution des masses molaires d'un polystyrène préparé thermiquement à 140° était indépendante du degré de conversion quand celui-ci est inférieur à 96,5 % et que $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ était égal à 1,99.

Dans les polystyrènes préparés à l'aide d'amorceurs, à des températures plus basses, on obtient, pour de faibles conversions, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 1,6-1,7, ce qui infirme bien que les terminaisons se font bien principalement par combinaison.

Cependant, les polymères formés à partir d'un amorceur vers 60°-80° ont une distribution qui varie avec la conversion ; de plus la distribution est généralement élargie. La présence d'agents de transfert diminue la longueur des chaînes, mais augmente aussi la longueur de la distribution.

Le polystyrène formé en émulsion a quelques caractéristiques particulières dues au fait que la polymérisation s'effectue dans un très petit volume (particule de 500 à 2000 Å) et que le radical amorceur entre dans une particule isolément.

Ainsi la vitesse de terminaison est inversement proportionnelle au volume de la particule ; comme chaque particule augmente, la vitesse de terminaison décroît, avec le résultat que la masse molaire augmente avec la conversion. A des taux de conversion plus importants, la vitesse de propagation diminue et on obtient des masses plus faibles. On a donc ainsi des distributions de masses très larges. Ainsi, généralement on trouve $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 4,3$.

On relie souvent la viscosité intrasèque à la masse molaire en nombre par une relation du type :

$$[\eta] = k \times \overline{M}_n^{\alpha}$$

Pour le styrène dans le toluène à 25°C on a :

$$k = 1,7 \times 10^{-4} \qquad \alpha = 0,69$$

La viscosité intrasèque est définie par la formule :

$$\eta = \left[\frac{T - T_o}{T_o C} \right]_{C=0} \qquad \text{(en 100 cm}^3\text{/g)}$$

dans laquelle T_o est le temps d'écoulement d'une quantité donnée du solvant dans un capillaire, T est le temps pour la même quantité de solvant dans laquelle le polymère se trouve à la concentration C.

2) Analyse thermique du polystyrène

Différentes méthodes physiques permettent de montrer les variations des propriétés thermodynamiques.

a) Analyse thermique différentielle

Elle permet de voir les transformations thermodynamiques de premier et deuxième ordre ainsi que les réactions chimiques.

Dans cette méthode, on compare la montée en température d'un échantillon et d'une référence pendant qu'ils sont soumis à un chauffage identique par élévation de la température d'une enceinte où ils sont réunis.

Un graphe d'A.T.D. met donc en évidence toutes les transformations impliquant une variation d'enthalpie ou modifiant la chaleur massique ou la conductivité thermique de l'échantillon.

b) Analyse thermomécanique

Dans cette méthode, on peut opérer de deux manières différentes.

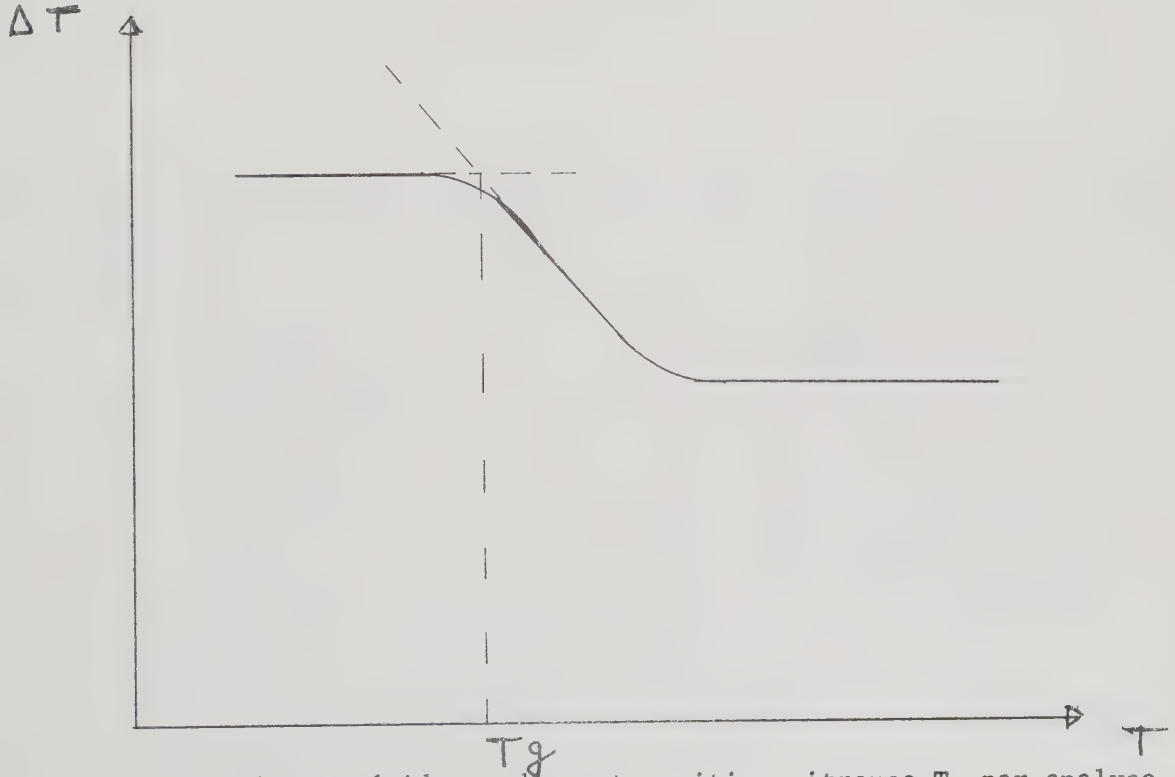
- En dilatométrie, on mesure la variation de volume massique en fonction de la température.

- En pénétration, on soumet l'échantillon à un poids constant et on mesure les variations de hauteur en fonction de la température.

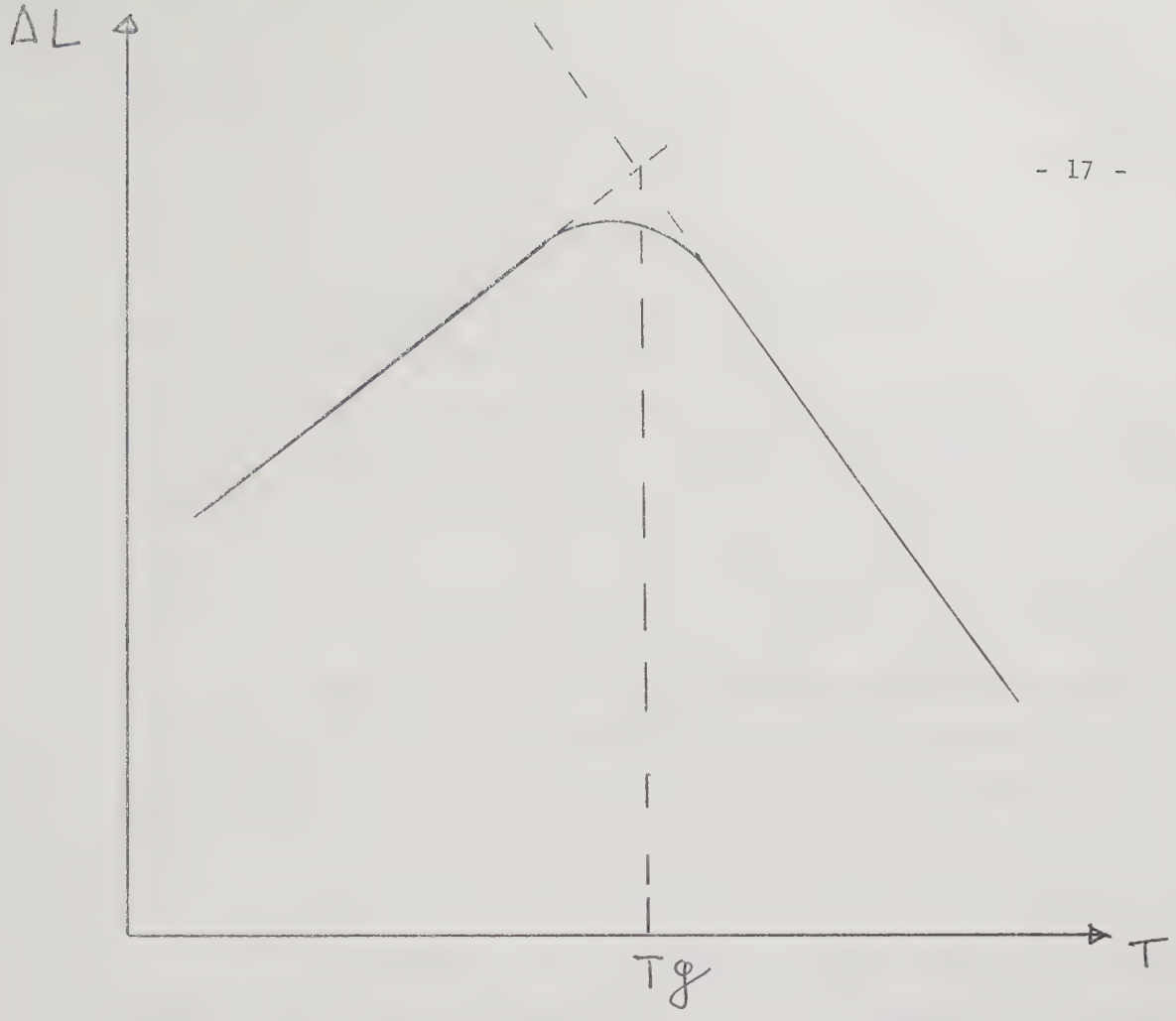
c) Analyse thermogravimétrique

Dans cette méthode, on enregistre la variation de masse d'un échantillon en fonction de sa température.

La température de transition vitreuse représente une transformation de second ordre. Cette transformation est visible en analyse thermique différentielle et en analyse thermomécanique.



Mise en évidence d'une transition vitreuse T_g par analyse thermique différentielle.



Mise en évidence d'une transition vitreuse T_g par analyse thermomécanique (pénétration)

Le point de transition vitreuse du polystyrène est 100°C mais on peut observer quelques variations dues à la modification de certains facteurs.

Variable	Effet sur T_g
mauvais solvant	-2°C par % de solvant
bon solvant	-6°C par % de solvant
styrène	-4,9°C par % de styrène
pression	+25-30°C par 1000 atm.

La température de transition vitreuse dépend aussi de la masse molaire en nombre $\bar{M}_n$ pour les faibles masses.

M_n	5000	10000	25000	100000	300000
T_g	66	83	93	98	99

D'autre part, le T_g est influencé par d'autres facteurs ; ainsi un branchement amènera une augmentation du T_g. La copolymérisation affecte le T_g ; on trouve généralement un point intermédiaire entre le T_g des deux homopolymères, cependant il existe des exceptions.

Il existe une relation entre la température de transition vitreuse et la température de fusion. Pour le polystyrène, on propose généralement

$$\frac{T_f}{T_g} \sim 1,3\text{-}1,6 \qquad \text{(en °K)}$$

On n'observe pas avec les méthodes thermodynamiques citées la fusion du polystyrène. Celle-ci se situe à 240°C environ.

3) Dégradation du polystyrène

La chaleur de formation importante présage que le polystyrène est un produit peu réactif. Le remarquable développement industriel du polystyrène vient en partie de ce fait.

La pyrolyse entre 330° et 380° sous vide secondaire donne 43 % de produits volatils (surtout du monomère) et 57 % de résidu (formé de dimère, trimère, etc...).

L'étude de la dégradation du polystyrène en analyse thermogravimétrique montre que le polystyrène commence à se dégrader vers 300°C.

D'autre part, le polystyrène est un des polymères les plus stables vis-à-vis de l'irradiation ionisante.

Quand on expose du polystyrène sous vide aux rayons ultraviolets, on observe une réticulation rapide. Quand on est en présence d'oxygène, en plus de la réticulation, on observe une photo dégradation.

II - SYNTHESE DES COLORANTS

I - CHOIX DES COLORANTS

Nous avons opté pour des colorants réactifs à terminaison acrylique que l'on obtient par action du chlorure d'acide acrylique sur un alcool ou une amine.

Nous avons donc été amené à synthétiser des produits intermédiaires pour aboutir aux monomères colorés. Les composés de départ que nous avons utilisés sont de trois types :

- Dérivés des anhydrides naphtaliques, substitués ou non.
- Dérivés de l'anthraquinone.
- Dérivés du benzène.

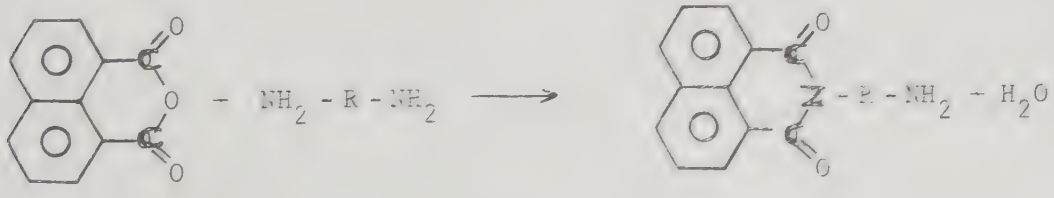
Nous avons d'autre part utilisé des colorants réactifs à terminaisons cinnamonitrile synthétisés au laboratoire par CHAMPENOIS (12).

II - SYNTHESES PREPARATOIRES

II.1. Dérivés des anhydrides naphtaliques

II.1.a. Réaction d'imidation

Nous avons additionné des diamines aromatiques sur l'anhydride naphtalique suivant le schéma [1]

[1] 

Pour éviter une double addition du type [2]

[2]

on ajoute un fort excès de diamine (entre 3 et 4 fois la quantité stoechiométrique).

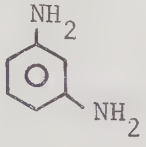
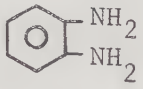
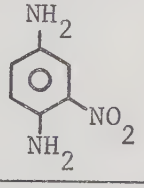
Le solvant utilisé est le diméthylformamide ou la N-méthyl pyrrolidone pour l'anhydride naphtalique et le D.M.F. pour les dérivés substitués.

On ajoute de la triéthylamine pour favoriser la réaction dont la durée est comprise entre 5 h. et 24 h.

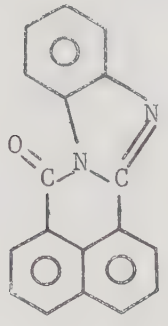
Les résultats obtenus seront exprimés dans les tableaux suivants.

(A) Dérivés de l'anhydride naphtalique.

Tableau 1

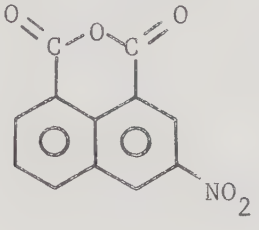
n°	Amine de départ	Q %	Couleur	T_F	$\bar{\nu}$ pic imide en cm^{-1}
1		79	jaune	> 300°	1715
2		50	jaune pâle	> 300°	1710
3		95	jaune d'or	212	1695-1705
4	benzidine	86,5	jaune pâle	> 300°	1705
5	o. tolidine	85	jaune sable	> 300°	1705
6		93	brun foncé	> 300°	1710

Il faut remarquer qu'avec l'ortophénylène diamine, il se produit une double condensation qui aboutit au ~~naphtylbenzimidazole~~ ~~de formule~~ :



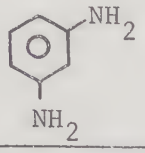
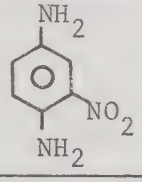
benzo imidazolyl [1,2-a] aza-2 phenalene, one-1

(B) Dérivé de l'anhydride 3-nitro naphtalique

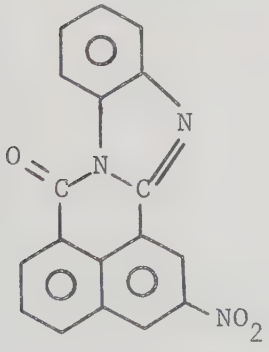


L'anhydride 3-nitro naphtalique a été synthétisé suivant la méthode de Anselm ZUCKMAYER (11) par l'action de l'acide nitrique en milieu sulfurique à 20°.

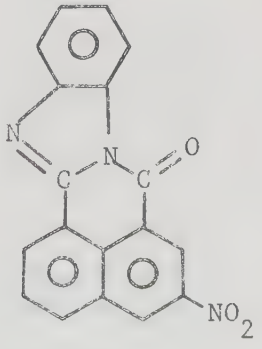
Tableau 2

n°	Amine de départ	Q %	Couleur	T_F	ν pic imide en cm^{-1}
6		92	brun	> 300°	1710
7		95	brun rouge	> 300°	1715
8		92	brun noir	> 300°	1710
9		92	brun noir	> 300°	1740
10	o. tolidine	32	brun	> 300°	1715

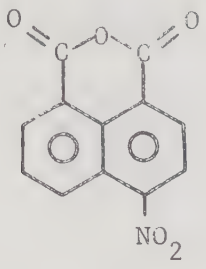
Dans le cas du colorant 8 on obtient certainement deux isomères cis trans que nous n'avons pas séparés.



et



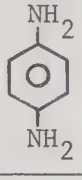
(C) Dérivé de l'anhydride 4-nitro naphtalique



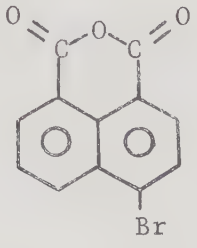
Ce composé nous a été fourni par la société P.C.U.K.

Comme pour le colorant 8, le colorant 12 doit présenter deux formes cis et trans.

Tableau 3

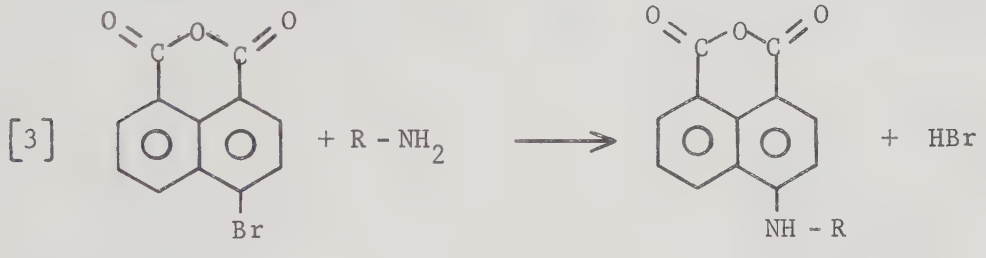
n°	Amine de départ	Q %	Couleur	T_F	ν pic imide en cm^{-1}
11		87	brun	> 300°	1710
12		52	brun noir	> 300°	1700
13	benzidine	64	brun	> 300°	1710
14	o tolidine	40	brun	> 300°	1715

(D) Dérivés de l'anhydride bromo 4-naphtalique



Nous avons essayé de condenser cet anhydride avec beaucoup de diamines, mais seules deux amines nous ont permis d'obtenir des produits corrects.

En effet la réaction d'imidation est concurrencée par une réaction de substitution du brome par une amine suivant le schéma réactionnel [3]



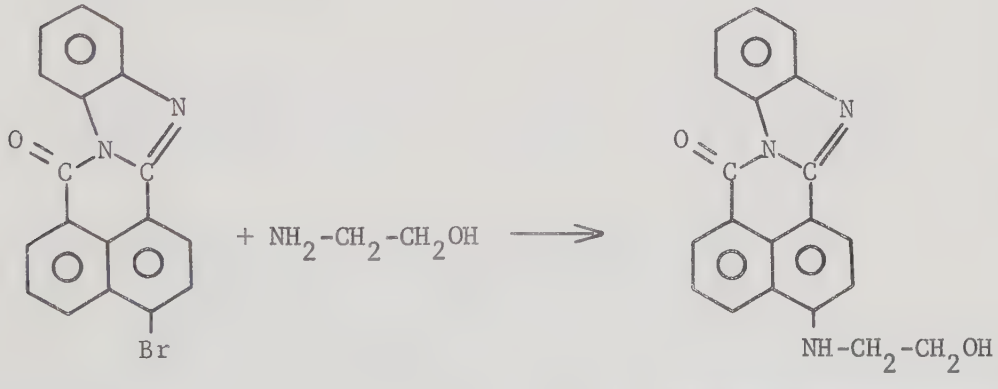
Nous obtenions donc dans la plupart des cas un mélange de produit.

Tableau 4

n°	Amine de départ	Q %	Couleur	T_F	ν pic imide en cm^{-1}
15		49	marron foncé	> 300°	1705
16	o tolidine	52	jaune sable	> 300°	1710

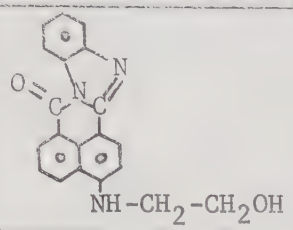
II.1.b. Autres réactions

Nous avons effectué la substitution du brome du ~~bromure de~~ n° 15 ~~naphtylbenzimidazole~~ par l'action de l'éthanolamine dans l'éthanolamine pendant 4 h à 135°. Nous avons obtenu le colorant 17 sous deux formes cis et trans que nous n'avons pas séparées.



~~dérivé de l'acide naphtalimide~~

Tableau 5

n°	Formule	Q %	Couleur	T_F
17		40	rouge fluorescent	230°

III - REACTION D'ACRYLATION

Nous nous sommes inspirés de la méthode de PIZARELLO (13) qui consiste à faire réagir le chlorure d'acide acrylique sur les alcools et les amines en présence de triéthylamine dans un mélange de benzène et de diméthylformamide qui assure la solubilisation du colorant de départ et l'élimination du chlorhydrate de triéthylamine par filtration à froid.

$$R - NH_2 + CH_2 = CH - COCl \xrightarrow[Et_3N]{} R - NH - CO - CH = CH_2$$

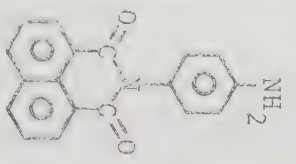
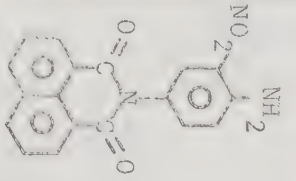
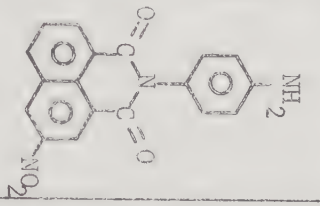
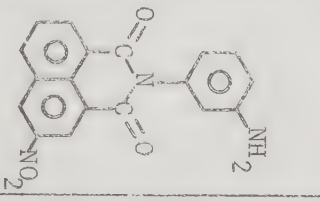
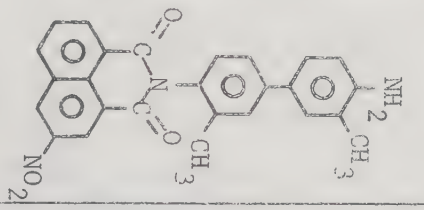
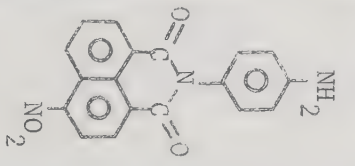
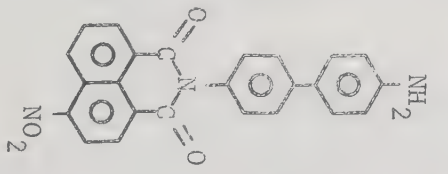
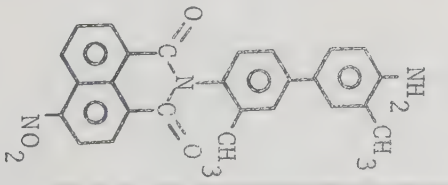
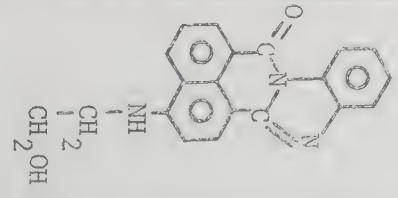
$$R - OH + CH_2 = CH - COCl \xrightarrow[Et_3N]{} R - O - CO - CH = CH_2$$

1) Dérivés des anhydrides naphtaliques

Pour les différents colorants ayant un groupe nitro en ortho de l'amine, nous n'avons jamais pu réaliser l'addition du chlorure d'acide acrylique, même dans des conditions plus dures.

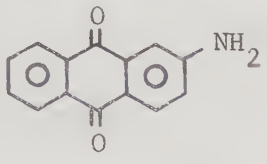
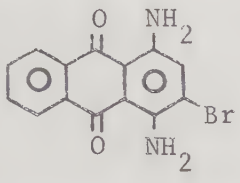
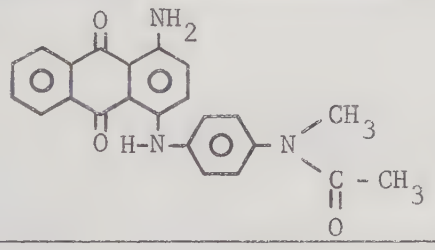
Nous ne nous sommes pas intéressés aux anhydre amino naphtalique car ils ne possèdent pratiquement aucune réactivité que ce soit par leur fonction amine ou leur fonction anhydride.

Tableau 6

n°	Colorant de départ	Q %	Couleur	ν pic C = O
18		89	jaune pâle	1665
19		0		
20		79	marron	1675
21		82	marron rouge	1675
22		80	marron	1680
23		91	marron	1690
24		85	marron	1680
25		78	marron	1690
26		50	orange fluorescent	1720

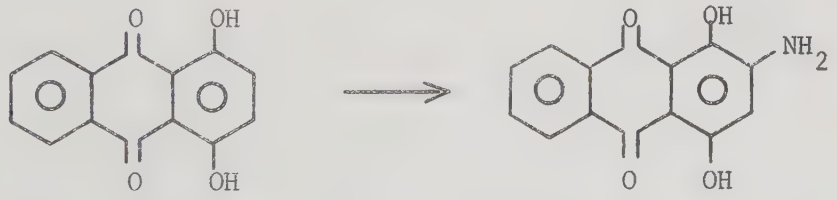
2) Dérivés de l'anthraquinone

Tableau 7

n°	Colorant de départ	Q %	Couleur	ν pic C=O
27		85	orange	1710
28		85	rouge	1690
29		80	bleu violet	1690

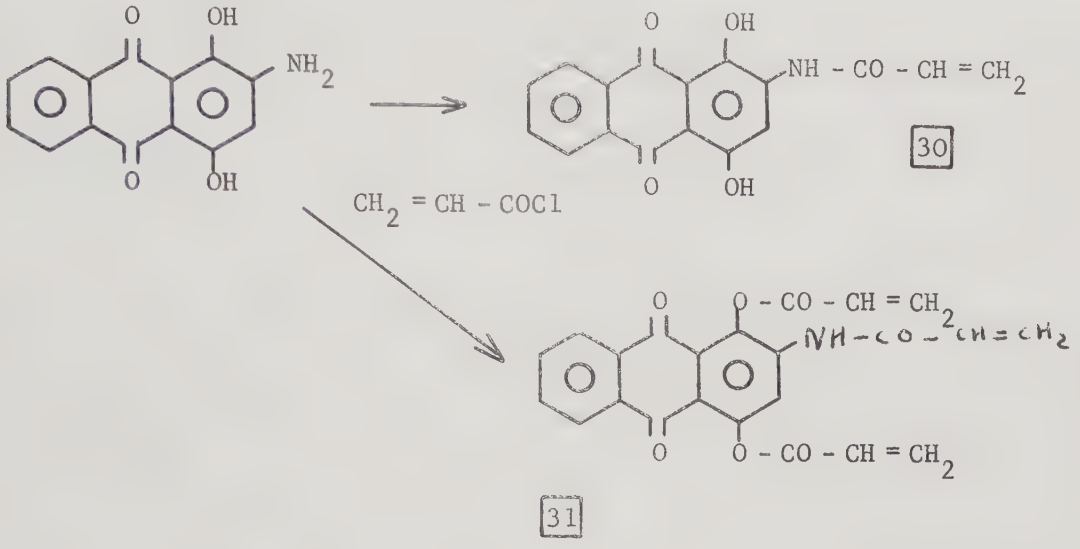
Nous avons synthétisé aussi à partir du dihydroxy-1,4 anthraquinone trois autres dérivés.

Lors de l'action de l'hydroxylamine en milieu basique, il y a addition de celle-ci suivant le schéma [4]

[4] 

amino-2 dihydroxy-1,4 anthraquinone

Par action du chlorure d'acide acrylique on obtient le dérivé 30 ou 31 selon les conditions opératoires.



On sépare facilement les deux composés par leur différence de solubilité dans le benzène.

On fait réagir sur le colorant 30 le chlorure d'acétyle dans les mêmes conditions que pour la réaction d'acrylation et on obtient un nouveau colorant : 32.

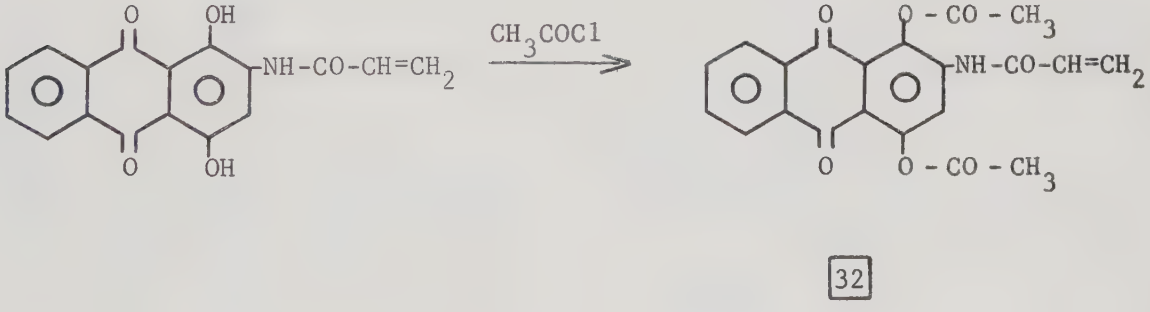
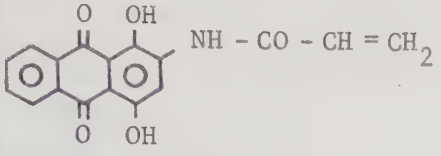
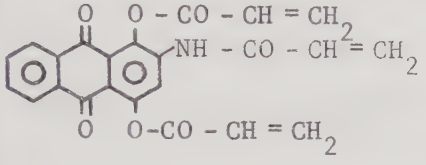
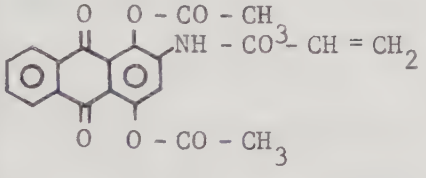
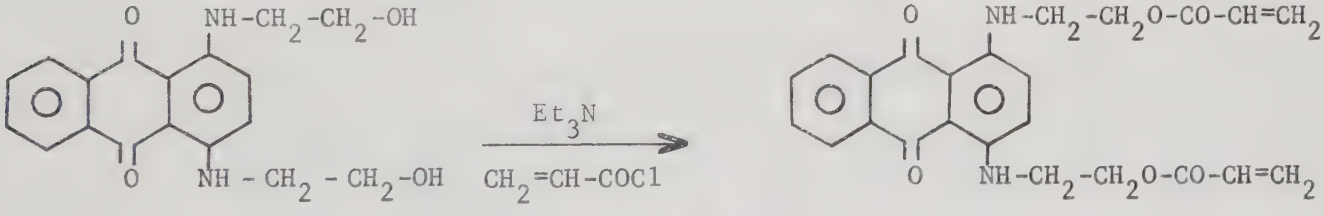


Tableau 8

n°	Formule	Q %	Couleur	ν pic C=O
30		85	marron rouge	1710-1730
31		82	rouge	NH-CO 1730-1750 O-CO 1800
32		90	rouge orange	NH-CO 1720-1740 O-CO 1740

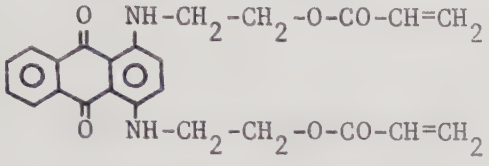
Nous avons synthétisé un diacrylate à partir du bis éthanol-amino-1,4 anthraquinone suivant le même mode opératoire que précédemment.



33

C'est un colorant bleu outremer.

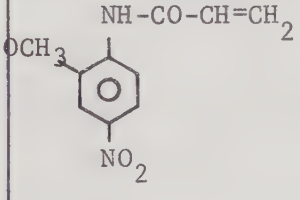
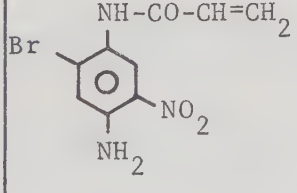
Tableau 9

n°	Formule	Q %	Couleur	ν pic C=O en cm^{-1}
33		60	bleu outremer	1800

3) Dérivés du benzène

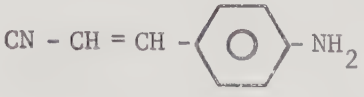
Nous avons synthétisé deux dérivés polymérisables suivant la même méthode que pour les colorants précédents.

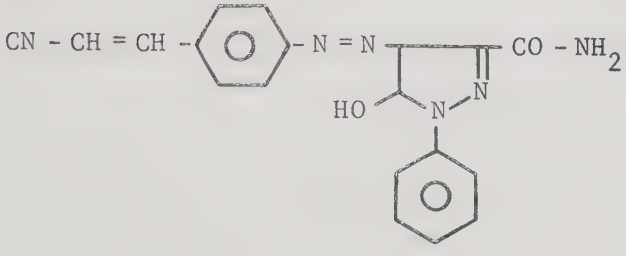
Tableau 10

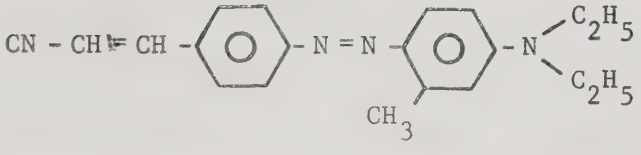
n°	Formule	Q %	Couleur	ν pic C=O en cm^{-1}
34		55	jaune	1675
35		43	orange	1665

IV - AUTRES COLORANTS MONOMERES UTILISES

Nous avons utilisé trois autres colorants dérivés des cinnamonitriles. Ces colorants ont été synthétisés au laboratoire par CHAMPENOIS (12).

36 :  brun

37 :  rouge orangé

38 :  rouge

Ces trois colorants se présentent sous la forme de mélange cis et trans.

IV - SPECTRE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DE COLORANTS ACRYLAMIDO

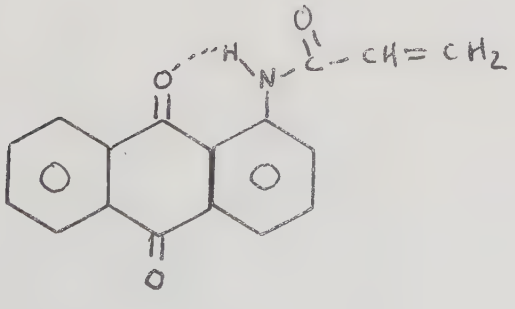
Les spectres ont été enregistrés sur Varian A60. Nous n'avons pu enregistrer que peu de spectres par suite de la faible solubilité des colorants.

Nous résumons dans le tableau 11 les résultats obtenus pour la position de la double liaison et pour la liaison azote hydrogène.

Tableau 11

n°	H, C=C	C=C, H, H	O, H-N-C	Solvant
27	triplet : 6,8 ppm	quadruplet : 5,7 ppm	: 11,7 ppm	pyridine
28	quadruplet : 5,8 ppm	triplet : 6,4 ppl	: 12,75 ppm	$CDCl_3$
29	quadruplet : 5,8 ppm	triplet : 6,3 ppm	: 12,75 ppm	$CDCl_3$
34	quadruplet : 5,8 ppl	triplet : 6,4 ppl	patate ~ 8,1 ppm	$CDCl_3$
35	quadruplet : 5,7 ppm	triplet : 6,3 ppm	: 9,7 ppm	DMSO

L'échange avec D_2O ne se fait pas pour l'hydrogène porté par l'azote quand celui-ci est en position 1. Il y a donc une liaison H entre cet hydrogène et l'oxygène de la quinone.



III - HOMOPOLYMERISATION DES COLORANTS

I - HOMOPOLYMERISATION

Nous avons effectué cette homopolymérisation sur douze colorants en milieu DMF/toluène. L'amorceur utilisé est l'azobisisobutyronitrile. L'opération a duré 72 h à 60°. On recueille l'homopolymère sous forme de précipité.

Le début de précipitation est variable d'un colorant à un autre, le temps le plus court est d'environ 20 minutes, le temps le plus long environ 12 h.

Temps de réaction : 72 h

θ : 60° [Amorceur] : 0,2 g ABIBN

Tableau 1

n°	Volume DMF	Volume toluène	Rendement %
18	15	35	25
20	20	30	23
21	20	30	13
24	20	30	69
25	20	30	87
26	10	40	64
27	10	40	55
28	15	35	86
29	15	35	16
34	10	40	70
35	10	40	82

Le rendement indiqué dans le tableau 1 n'est qu'une approximation du rendement de la réaction, car on ne recueille pas la partie solubilisée du polymère. Cependant, les polymères obtenus sont peu solubles.

On peut remarquer que les colorants 20 et 21, dérivés de l'anhydride nitro-3 naphtalique se polymérisent avec de faibles rendements, alors que les colorants 24 et 25, dérivés de l'anhydride nitro-4 naphtalique se polymérisent avec des rendements supérieurs à 60 %. Le faible rendement en colorant 29 peut être attribué à la meilleure solubilité de l'homopolymère.

En règle générale, les homopolymères obtenus sont insolubles dans l'éthanol, le méthanol, les solvants chlorés, le benzène. Ils sont peu solubles dans le DMF et légèrement plus solubles dans le DMSO.

1) Viscosité des homopolymères

Nous avons comparé la viscosité des colorants et des homopolymères quand la solubilité de ces derniers le permettait.

Nous avons calculé à 25°C dans le diméthylformamide

$$\eta = \frac{T - T_o}{T_o C} \qquad \text{(viscosité réduite)}$$

pour C = 10 g/l

dans lequel T et T_o sont les temps d'écoulement laminaire à travers un capillaire de la solution de concentration C et du solvant.

Tableau 2

n°	η colorant	η homopolymère
27	0,02	0,07
29	0,03	0,06
30	0,02	0,04
34	0,01	0,04
35	0,03	0,04

On note une augmentation de la viscosité des homopolymères par rapport à la viscosité des colorants.

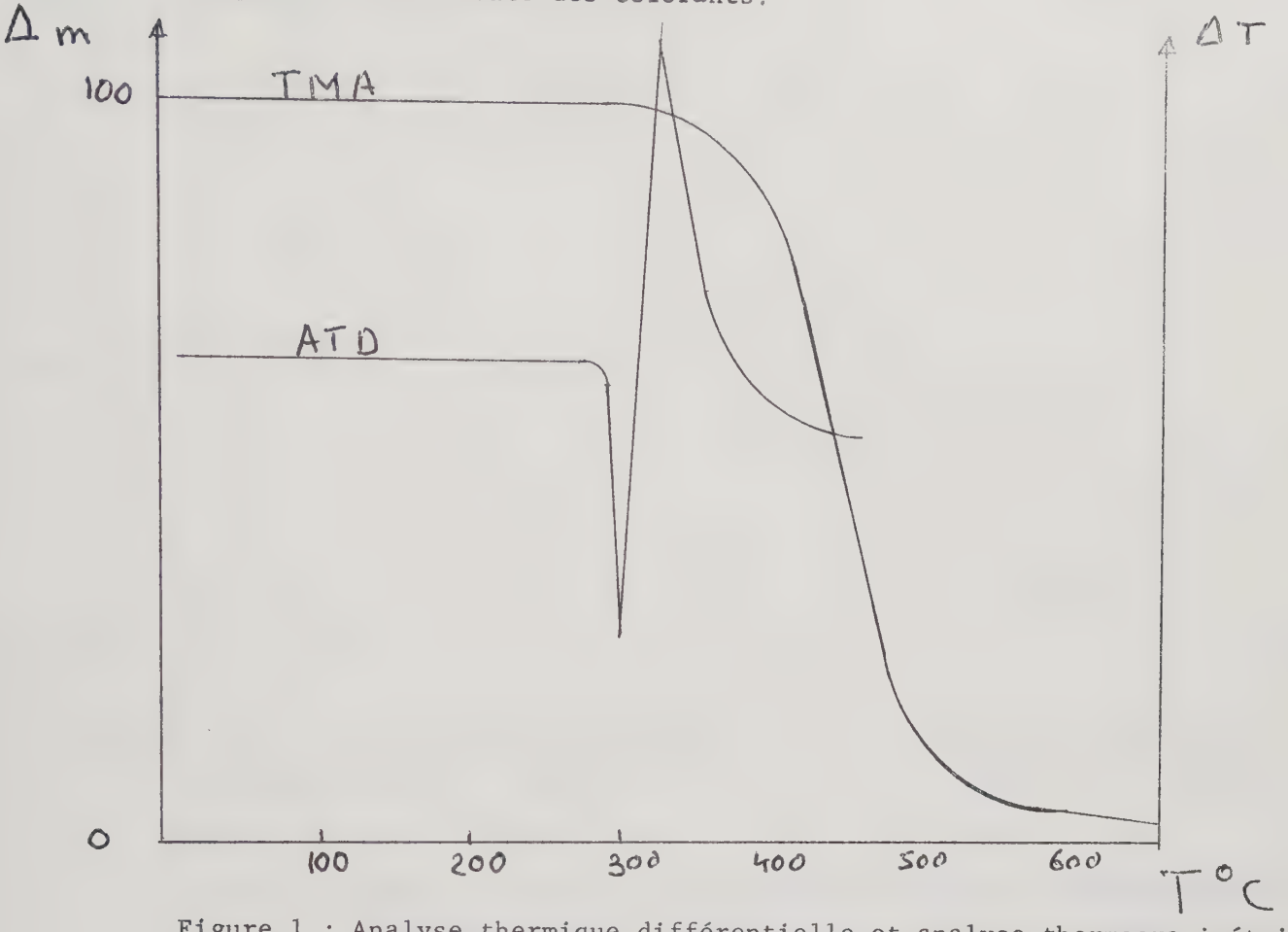


Figure 1 : Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique du colorant 18.

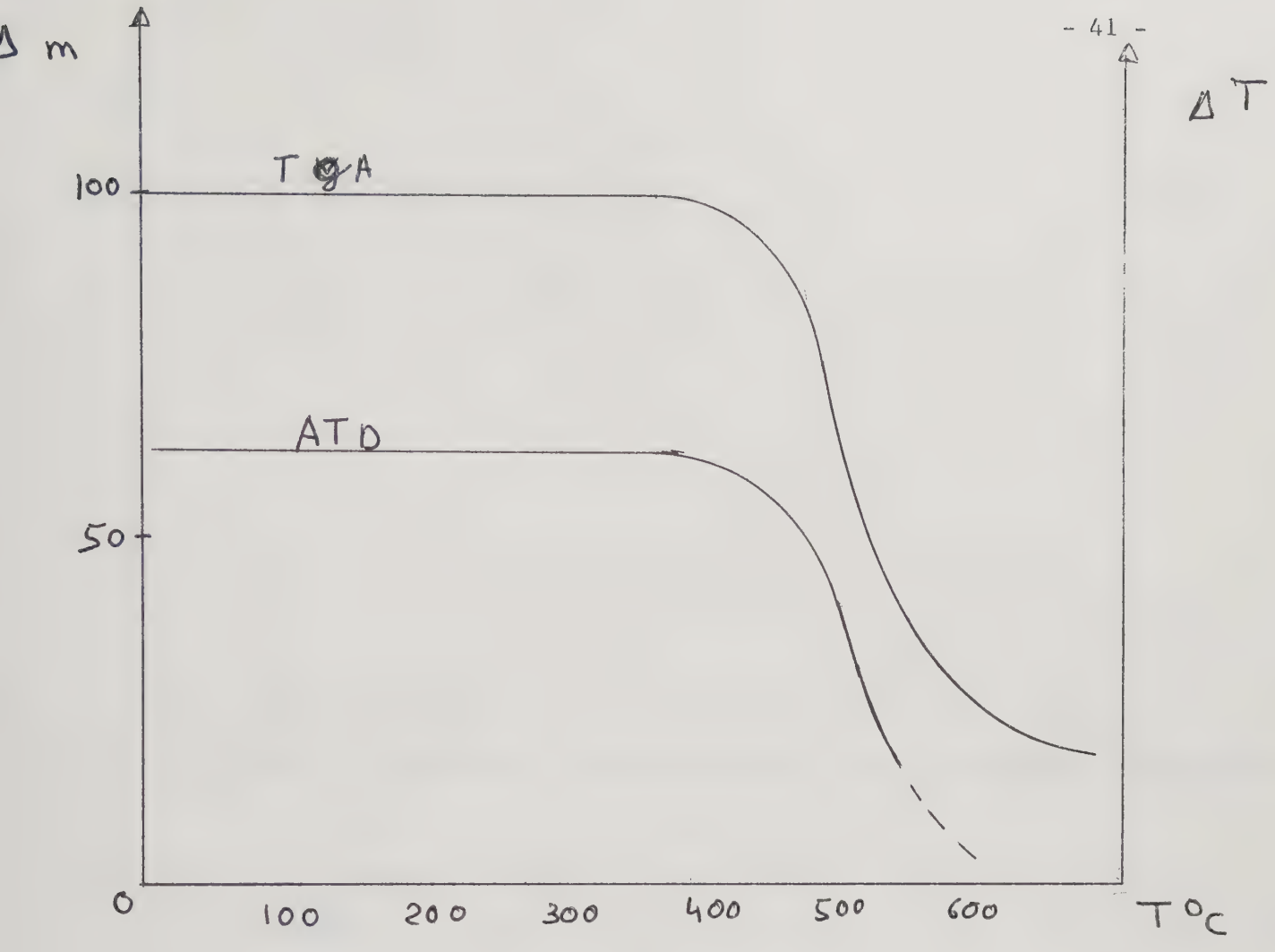


Figure 2 : Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique de l'homopolymère du colorant 18.

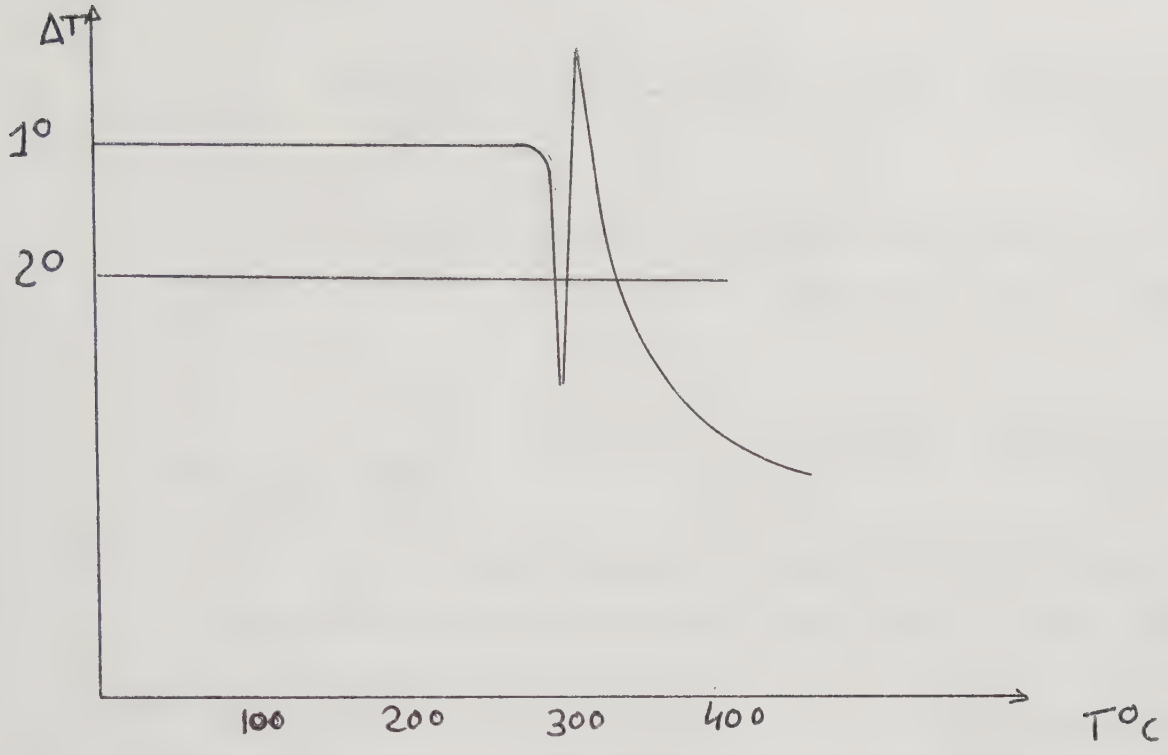


Figure 3 : Evolution du pic de fusion du colorant 18 après un refroidissement.

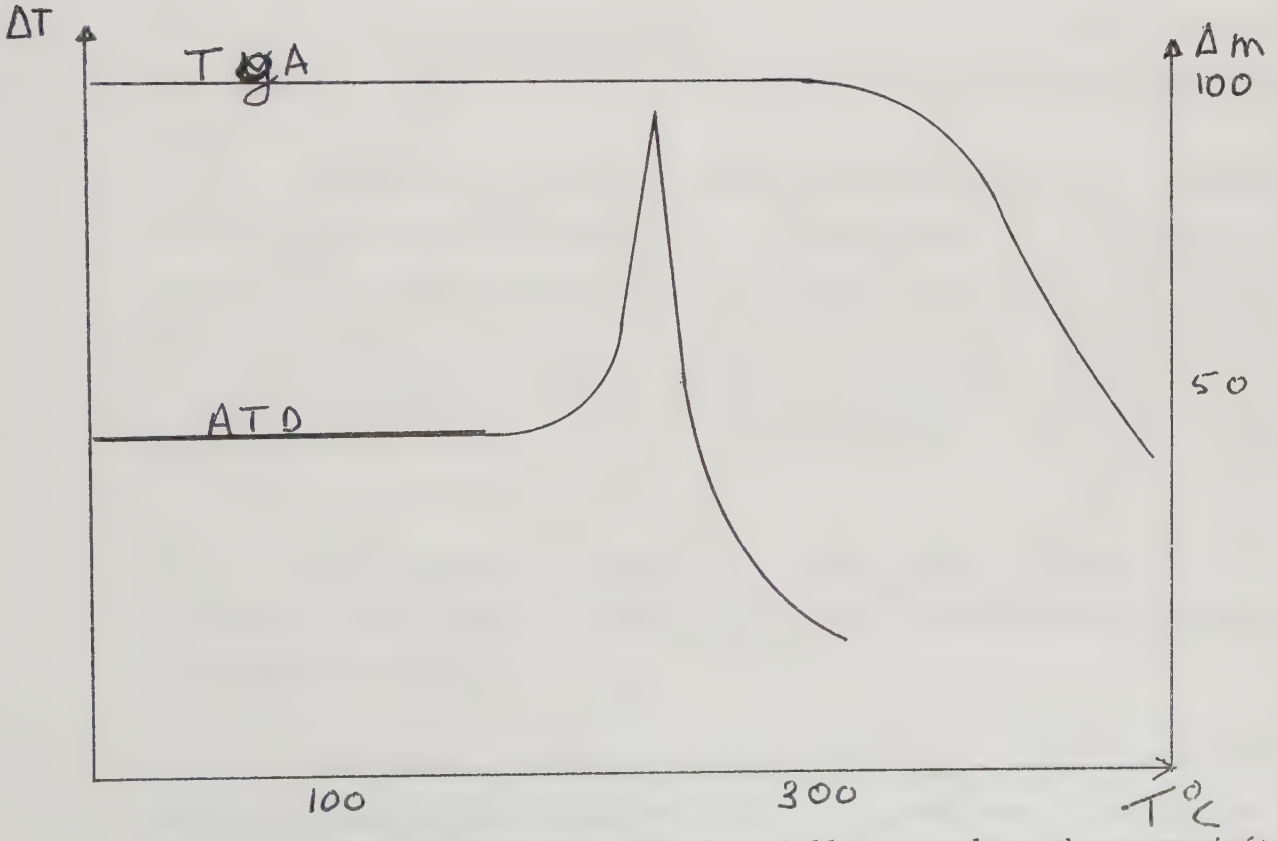


Figure 4 : Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique du colorant 20.

2) Analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique

Nous avons effectué sur les colorants et les homopolymères des analyses thermiques différentielles ainsi que des analyses thermogravimétriques.

Nous avons travaillé sur les appareils n°9000 de la marque Dupont de Nemours.

Pour l'analyse thermique différentielle, la montée en température a été de 20°C par minute en capsule ouverte dans une atmosphère d'azote.

Pour l'analyse thermogravimétrique, nous avons opéré avec la même vitesse de chauffe sous azote et sous air libre.

Nous avons représenté dans les graphes 1, 2, 3 et 4 les divers comportements observés tant pour les colorants que pour leurs homopolymères.

Certains colorants présentent, comme dans la figure 1, après le pic endothermique de la fusion, un pic exothermique ; or l'analyse thermogravimétrique montre qu'à cette température, il n'y a pas de perte de masse. De plus si on refroidit brusquement l'échantillon juste après le pic exothermique et qu'on le soumette à une nouvelle montée en température, on n'observe plus ni pic endothermique ni pic exothermique (fig. 3).

Ceci tendrait à prouver qu'à l'état fondu, une réaction exothermique sans perte de masse a lieu. Nous pensons être en présence d'une polymérisation.

Une analyse thermique différentielle sur l'homopolymère ne met pas en évidence de pic de fusion, ce qui s'accorde avec l'observation précédente.

Certains colorants tel que le colorant n°20 ne présentent pas de pic de fusion, mais uniquement un pic exothermique. De même que pour les colorants du premier type, on n'observe plus ce pic au cours d'une deuxième montée en température.

Tous les colorants ne montrent pas en A.T.D. un pic exothermique net, la réaction se poursuit parfois pendant 30 à 50°C.

La décomposition des homopolymères laisse souvent un résidu même lorsqu'ils sont portés à 750°.

Nous donnons dans le tableau 3 les données recueillies à l'aide des thermogrammes. Dans celui-ci :

T_f : température de fusion

T_{pol} : température de début de polymérisation

$T_{dep\ N_2}$: température de décomposition sous atmosphère d'azote

$T_{dep\ O_2}$: température de décomposition à l'air libre.

80 % température à laquelle $M = 0{,}8\ M_o$

50 % température à laquelle $M = 0{,}5\ M_o$

20 % température à laquelle $M = 0{,}2\ M_o$

3) Greffage de colorants sur polystyrène

Nous avons voulu confirmer la possibilité de polymérisation des colorants par effet de température. Pour cela nous avons mélangé à un échantillon bien défini de polystyrène des quantités de colorants comprises entre 0,25 % et 5 %. Nous avons mélangé intimement le colorant au polystyrène à l'aide d'un microbroyeur à billes. Puis nous avons porté le mélange à 200° sous vide (pompe à anneau liquide) pendant 2 h. Au bout de 2 heures, le polymère refroidi est dissout dans du benzène, puis reprécipité dans du méthanol.

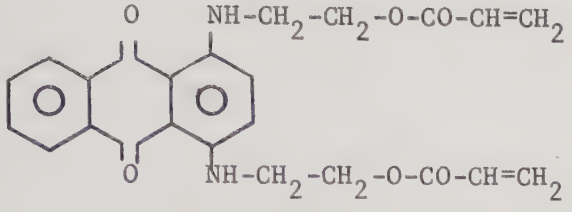
Tableau 3

n°	T_f	T_{pol}	$T_{dep\ N_2}$	80 %	50 %	20 %	$T_{dep\ O_2}$	80 %	50 %	20 %
18	285	290	355	380	425	500	385	405	450	515
HM 18	-	-	365	380	430	520	373	385	405	570
20		210	285	520	> 800	-	295	500	615	800
HM 20	-	-	310	540	> 800	-	315	425	550	650
21	-	230	270	520	> 800	-	275	505	625	700
HM 21	-	-	270	530	> 800	-	275	495	605	675
26	163	165	350	385	430	> 800	-	-	-	-
27	204	-	-	-	-	-	345	360	410	-
HM 27	-	-	-	-	-	-	325	345	415	
29	170	-	350	400	630	690	355	390	605	700
HM 29	-	-	360	400	600	-	360	410	590	625
30	185	190	280	315	515	> 800	-	-	-	-
31	145	-	300	345	> 800	-	300	360	590	680
32	160	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	79	150	-	-	-	-	-	-	-	-
34	110		220	240	280	350	215	240	295	450
HM 34	-	-	275	310	540	800	285	320	-	-
35	150	180	-	-	-	-	-	-	-	-

Données tirées des analyses thermiques différentielles et des thermogrammes des colorants et homopolymères.

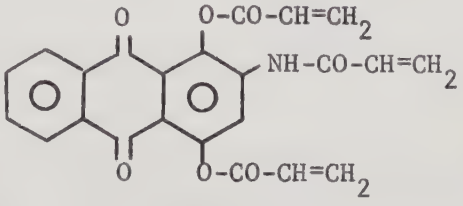
En redissolvant et en reprécipitant une deuxième fois le polystyrène, on ne modifie plus celui-ci qui reste très coloré. On peut donc estimer qu'il y a un accrochage du colorant sur le polystyrène.

Les deux colorants choisis ont été :



33

et



31

Le choix de ces colorants se justifie par le fait qu'ils portent plusieurs doubles liaisons. On peut donc espérer une réticulation, et par suite une modification importante de propriétés physiques telles que la viscosité et le point de transition vitreuse.

n°	1	2	3	4	5
% colorant	0	0,25	0,6	2	5
$[\eta]$ 100 g/cm^3	0,6	0,66	0,62	0,54	0,5

Greffage du colorant 33

Les variations de viscosité sont faibles, mais nous semblent cependant significatives.

On peut penser qu'aux faibles concentrations en colorant, on ait un certain taux de réticulation, assez faible cependant. A des concentrations plus importantes, on pourrait avoir formation de petits greffons. La formation d'homopolymère est cependant possible. Les variations de la température de transition vitreuse ne varient pas de manière significative ($\sim$ 2°C).

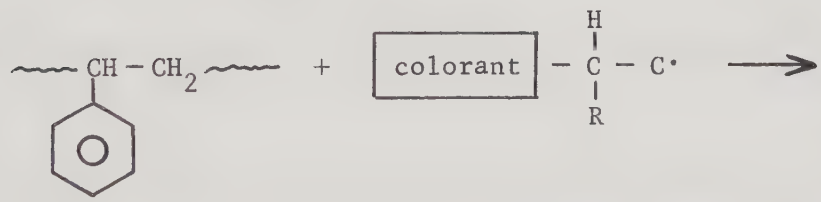
n°	1	2	3	4	5	6
% colorant	0	0,5	1	1,6	4,2	5,2
$[\eta]$	0,6	0,55	0,58	0,5	0,48	0,5

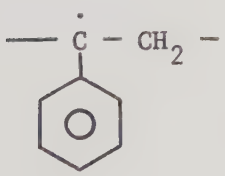
Greffage du colorant 31 sur polystyrène

Dans ce cas là aussi, les variations de viscosité sont faibles. La réticulation n'a peut-être pas lieu du fait que les liaisons acrylates sont moins réactives que la liaison acrylamido.

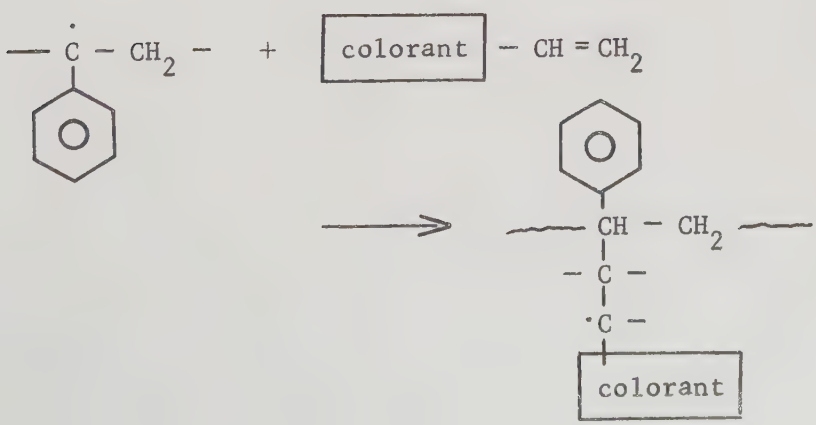
On peut indiquer un mécanisme possible du greffage par transfert

puis





suivi d'un amorçage du colorant par ce macroradical



$R^{\cdot}$ provient probablement de la cassure d'une molécule. La cassure thermique est un phénomène peu connu.

4) Spectre visible des colorants et homopolymères

Nous avons opéré sur un appareil Jean et Constant monofaisceau, entre des longueurs d'ondes comprises entre 3200 Å et 8000 Å, dans des cuves de verre de 1 centimètre d'épaisseur.

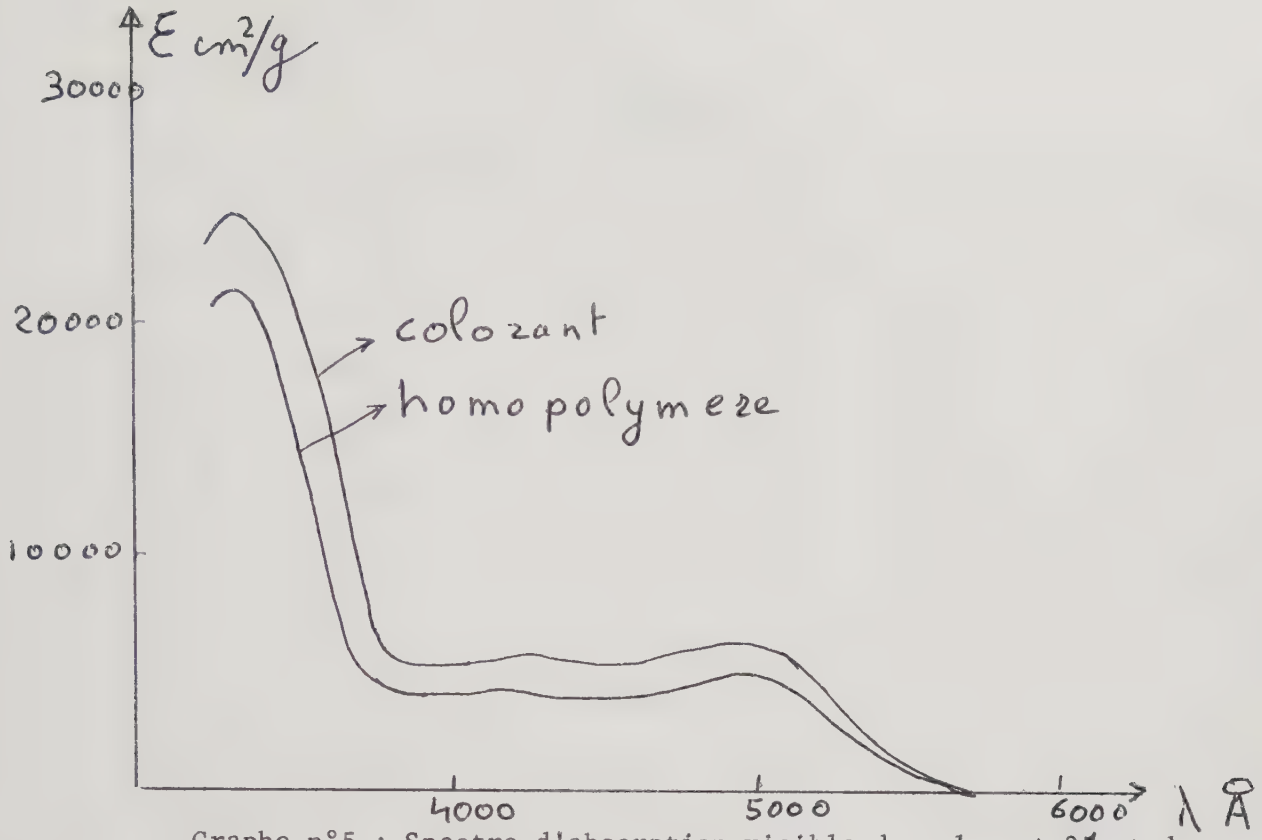
La loi de Beer Lambert est bien vérifiée pour les colorants et les homopolymères.

Ne connaissant pas les masses molaires des homopolymères, nous avons calculé les coefficient d'absorption massique $\varepsilon_{\lambda m}$.

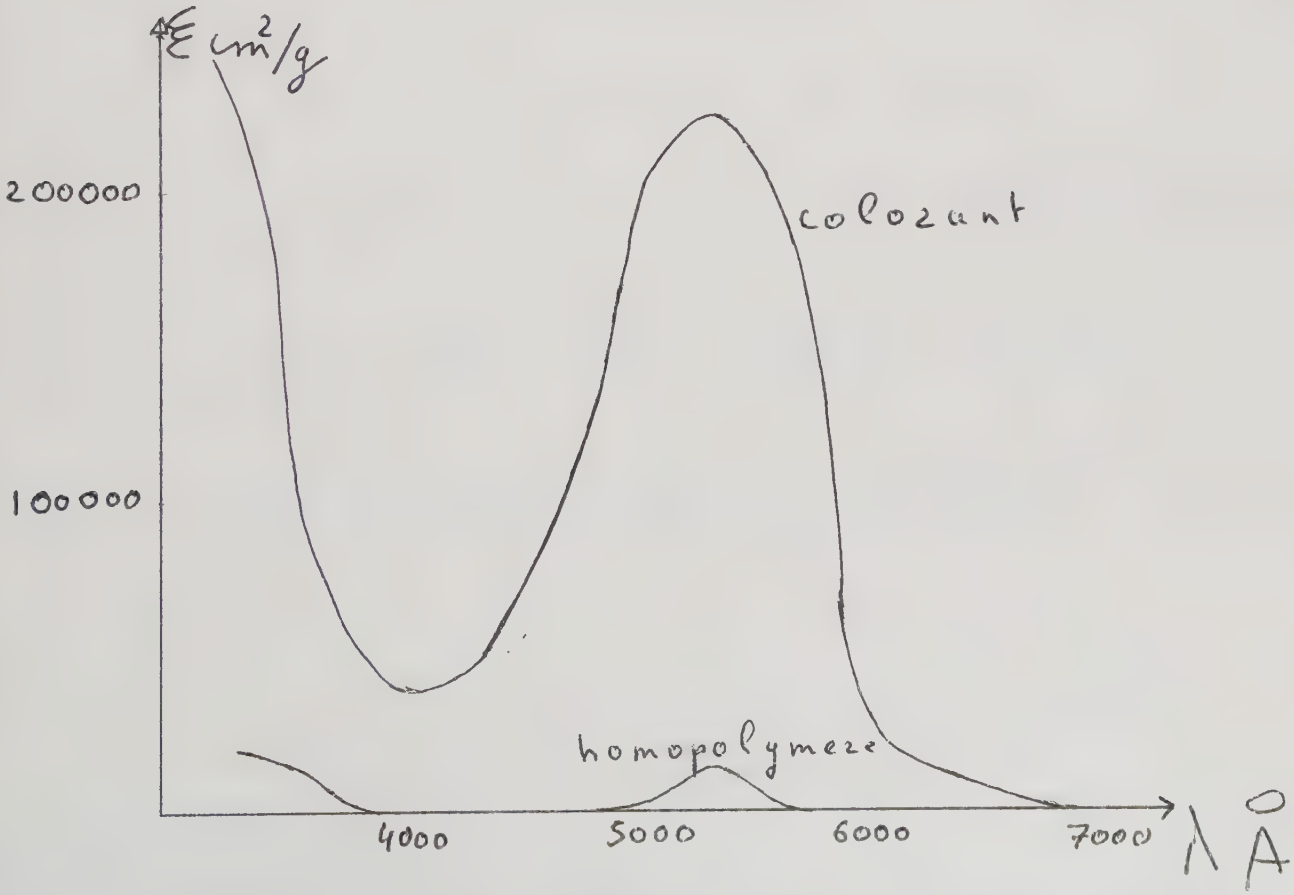
$$D = \varepsilon_{\lambda m} .1.c$$

c étant exprimé en g/cm^3, 1 en centimètre ; on obtient $\varepsilon_{\lambda m}$ en cm^2/g.

Les solutions ont été effectuées dans le diméthylformamide excepté pour le colorant 28 et son homopolymère dont le solvant est le diméthylsulfoxyde.



Graphe n°5 : Spectre d'absorption visible du colorant 21 et de son homopolymère.



Graphe n°6 : Spectre d'absorption visible du colorant 26 et de son homopolymère.

Tableau 4

n°	λ_m colorant	ε_m colorant	λ_m homopolymère	ε_m homopolymère
21	3300 Å	24 150 cm^2/g	3300 Å	22 500 cm^2/g
26	4500 Å	61 700 cm^2/g	4400 Å	48 000 cm^2/g
27	3700 Å	18 100 cm^2/g	3700 Å	10 300 cm^2/g
28	5200 Å	230 000 cm^2/g	5225 Å	16 600 cm^2/g
29	5450 Å	210 900 cm^2/g	5450 Å	13 850 cm^2/g
30	4050 Å	22 250 cm^2/g		
31	4500 Å	16 350 cm^2/g		
32	3800 Å	12 250 cm^2/g		
34	3525 Å	8 280 cm^2/g		
35	4150 Å	17 170 cm^2/g		

Le tableau 4 nous amène à deux conclusions :

- Le coefficient d'absorption de l'homopolymère est inférieur à celui du colorant, cette diminution pouvant être très importante.

- Il n'y a que peu de variations dans la longueur d'onde maximale d'absorption. Exception faite pour le colorant 26.

Il est à noter d'ailleurs que ce colorant ainsi que son homopolymère présente une fluorescence verte marquée.

IV - COPOLYMERISATION RADICALAIRE DES COLORANTS ET DU STYRENE

I - POLYMERISATION EN MASSE

1) Généralités

Pour cette méthode de polymérisation, nous n'avons pas cherché à avoir des conditions optimum de rendement ou de viscosité. Nous nous sommes efforcés d'avoir des conditions les plus reproductibles possibles et d'obtenir le polystyrène sous une forme facilement manipulable.

Nous avons voulu avoir le minimum d'erreur dans l'influence de la concentration en colorants.

La polymérisation a été effectuée dans des tubes vissés plongés dans un bain thermostaté. Pour chaque opération, le styrène fraîchement distillé a été dégazé ; on a ensuite dissous l'amorceur dans le styrène. On verse ensuite le styrène rapidement dans le tube que l'on plonge rapidement dans le bain thermostaté. Nous avons donc pour la série de tubes et donc pour un même colorant exactement la même concentration en amorceur. L'erreur commise sur le volume du styrène reste faible.

Les colorants étant généralement peu ou pas solubles dans le styrène, nous les avons préalablement dissous dans une quantité constante et faible de diméthylformamide. Cependant cela n'a pas été toujours suffisant et on a observé pour certains colorants une précipitation.

Mode opératoire : voir la partie expérimentale

2) Réactions préliminaires

Nous avons étudié ici l'influence de l'amorceur ainsi que celle de l'introduction du diméthylformamide sur la polymérisation du styrène.

Conditions opératoires :
durée de la polymérisation : 24 heures
température de polymérisation : 60° ± 0,5°
styrène : 20 cm^3

Tableau 1

n°	cc DMF	Amorceur (g)	Q %	$[\eta]$ 100 cm^3/g
PSM1	0	0,05	39	1,05
PSM2	0	0,1	63	0,79
PSM3	0	0,2	98	0,485
PSM4	0	0,4	100	0,34
PSM5	2	0,05	34	0,85
PSM6	2	0,1	51	0,65
PSM7	2	0,2	77	0,45
PSM8	2	0,4	100	0,33

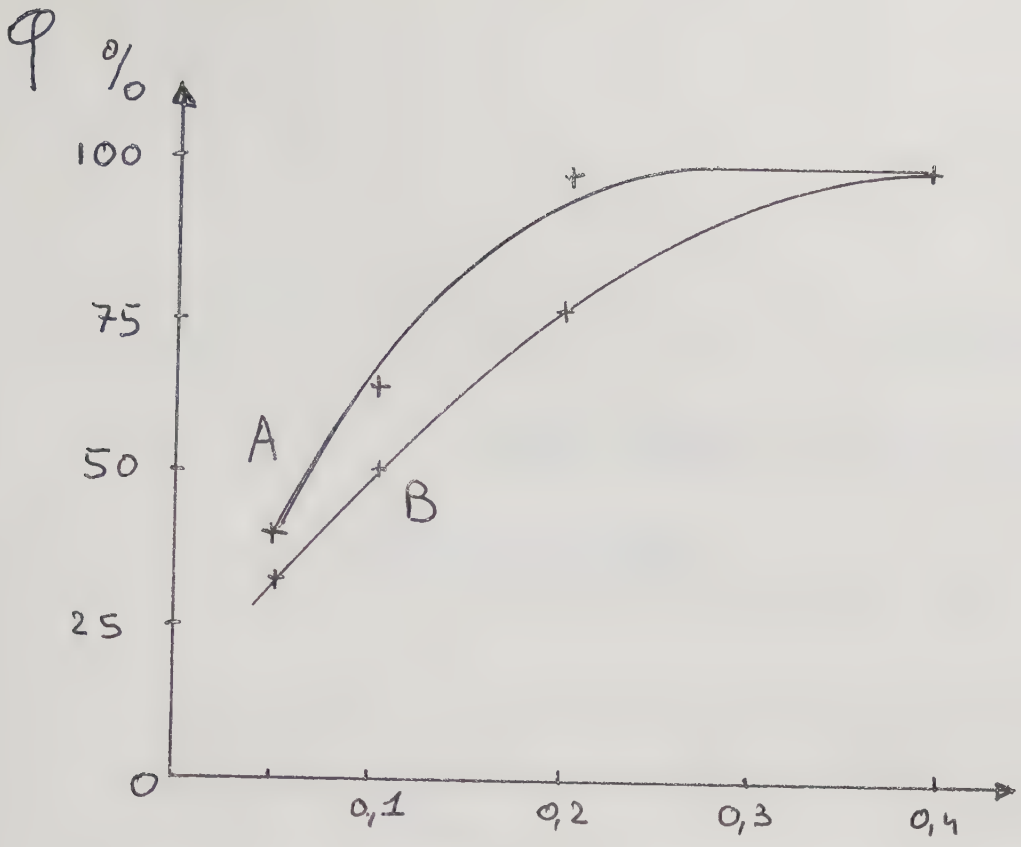
Les courbes obtenues fig. 1 et fig. 2 montrent une allure classique. L'augmentation de la concentration en amorceur implique des centres actifs, d'où une augmentation du rendement et un abaissement de la masse molaire et donc de la viscosité.

La présence de diméthylformamide entraîne de faibles abaissements du rendement et de la viscosité. Ceci étant dû aux réactions de transfert.

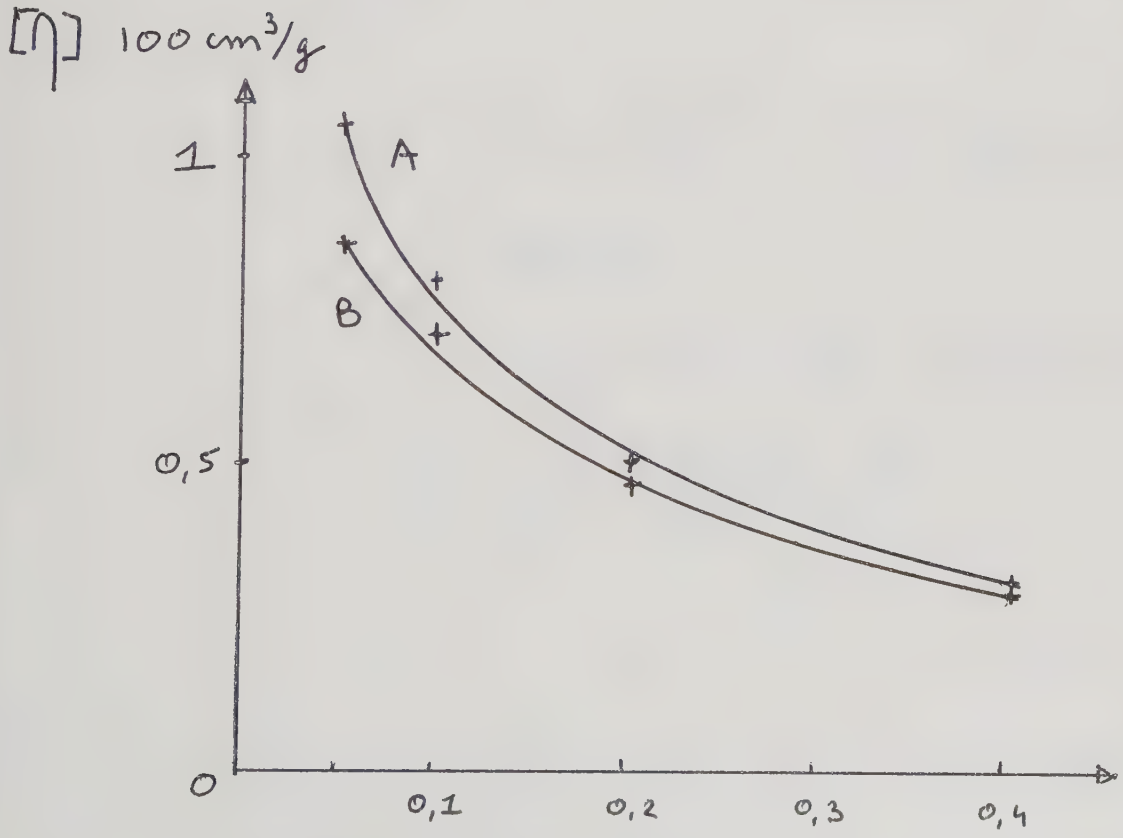
Cette variation est moins sensible pour les plus fortes concentrations en amorceur.

3) Copolymérisation

Nous avons étudié l'influence de la concentration en colorant. Nous avons limité notre étude à de faibles pourcentages en colorant,



graphe n°1



graphe no 2

Courbe A sans DMF. Courbe B avec DMF

d'une part du fait de la faible réactivité de ceux-ci, d'autre part pour rester dans les conditions générales de leur utilisation industrielle.

a) Conditions opératoires, mesures effectuées

Voir partie expérimentale.
Nous avons donc opéré à 60°C pendant 24 h.

Pour chaque opération, nous avons calculé le rendement en polymère qui du reste est très voisin du rendement en styrène (faibles pourcentages de colorants). Nous avons mesuré la viscosité intrinsèque à 25°C dans le benzène.

Nous avons mesuré à l'osmomètre à membrane (Hewlett Packard 501 High speed membrane osmometer) les masses molaires comprises entre 30 000 et 100 000.

Nous avons aussi mesuré le coefficient d'absorption dans le visible pour chaque copolymère et déterminé certains points de transition.

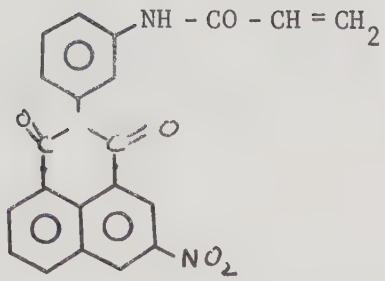
b) Résultats

Pour tous les graphes suivants, on utilise la représentation suivante : + : rendement φ

O : viscosité intrinsèque $[\eta]$

□ : masse molaire en nombre $\overline{M_n}$

1) Colorant 21

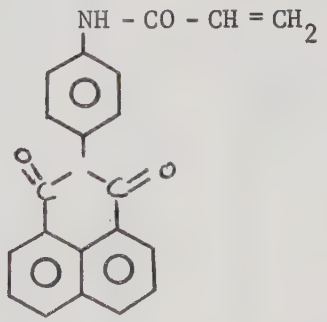


M = 387

Tableau 2

n°	Colorant (g)	g %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM9	0	52	0,68	120 000
M211	0,01	42	0,66	123 000
M212	0,025	40	0,55	113 000
M213	0,05	36	0,54	81 000
M214	0,1	26,5	0,45	71 000
M215	0,3	12	0,29	54 000
M216	0,5	11	0,2	-

2) Colorant 18



M = 342

Tableau 3

n°	Colorant (g)	ϕ %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM16	0	50	0,6	122 000
M181	0,025	51	0,58	124 000
M182	0,05	52	0,6	167 000
M183	0,1	54	0,62	192 000
M184	0,2	52	0,57	196 000
M185	0,3	52	0,58	206 000
M186	0,5	51	0,55	186 000

3) Colorant 26

M = 371

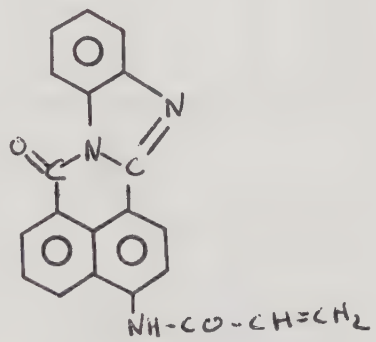


Tableau 4

n°	Colorant (g)	ϕ %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM10	0	49,5	0,68	124 000
M261	0,025	45	0,68	115 000
M262	0,05	42	0,76	141 000
M263	0,1	35	0,70	131 000
M264	0,3	6,5	0,48	35 000
M265	0,5	2	0,34	-

Remarque : Dans les tubes M264 et M265, on a une certaine quantité de colorant précipité.

4) Colorant 27

M = 277

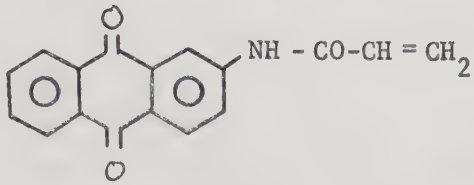


Tableau 5

n°	Colorant (g)	℘ %	[η] 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM9	0	52	0,68	120 000
M271	0,01	49	0,62	129 000
M272	0,025	48,5	0,62	123 000
M273	0,1	46	0,65	121 000
M274	0,3	41	0,63	118 000
M275	0,5	37	0,64	118 000

5) Colorant 28

M = 371

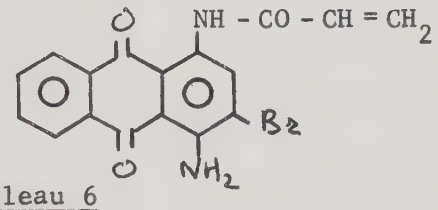


Tableau 6

n°	Colorant (g)	℘ %	[η] 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM10	0	49	0,68	124 000
M281	0,01	45	0,67	155 000
M282	0,025	44	0,67	155 000
M283	0,05	42	0,64	148 000
M284	0,1	39	0,58	115 000
M285	0,3	34	0,56	105 000
M286	0,5	29	0,47	94 000

6) Colorant 29

M = 449

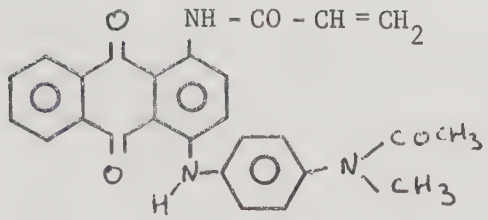


Tableau 7

n°	Colorant (g)	q %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM12	0,06	54	0,6	107 000
M291	0,015	52	0,56	97 000
M292	0,025	51	0,54	95 000
M293	0,05	43	0,54	95 000
M294	0,1	31	0,54	95 000
M295	0,2	16	0,31	50 000
M296	0,3	7,5	0,22	-
M297	0,5	7	0,18	-

7) Colorant 30

M = 309

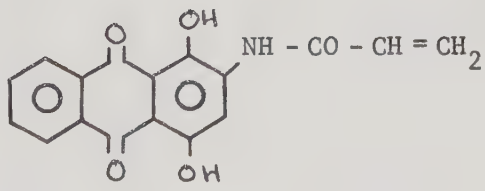
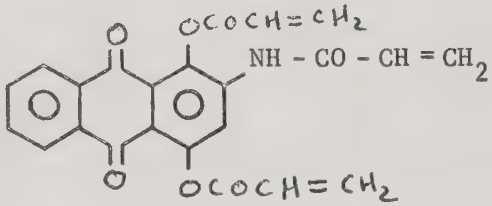


Tableau 8

n°	Colorant (g)	Q %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM13	0	54	0,58	105 000
M301	0,01	37	0,62	86 000
M302	0,025	28	0,56	90 000
M303	0,05	16	0,42	71 500
M304	0,1	9	0,25	-
M305	0,2	7	0,19	-
M306	0,3	5	0,15	-
M307	0,5	3,5	0,06	-

8) Colorant 31

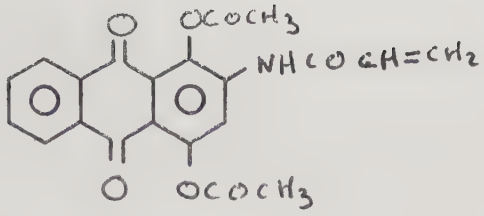


M = 417

Tableau 9

n°	Colorant (g)	Q %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM14	0	54	0,6	
M311	0,01	49,5	0,56	
M312	0,025	45	0,78	
M313	0,05	35	R	
M314	0,1	15,5	E	
M315	0,2	11,5	T	
M316	0,3	8	I	
M317	0,5	4	C	
			U	
			L	
			E	

9) Colorant 32

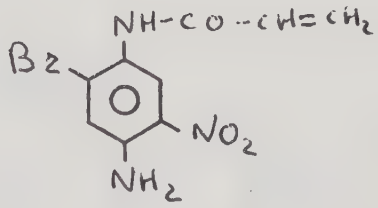


M = 393

Tableau 10

n°	Colorant (g)	Q %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM13	0	54	0,58	105 000
M321	0,1	46	0,58	92 000
M322	0,025	45	0,58	96 000
M323	0,05	44	0,63	89 000
M324	0,1	42	0,60	92 000
M325	0,2	36	0,64	80 000
M326	0,3	26	0,78	115 000
M327	0,5	16	0,54	80 000

10) Colorant 35

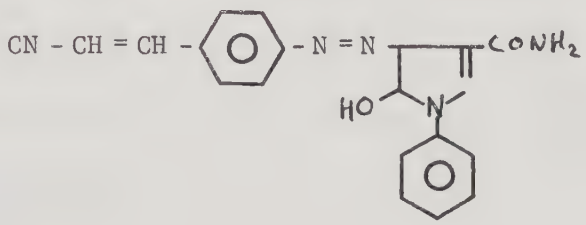


M = 286

Tableau 11

n°	Colorant (g)	φ %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM14	0	54	0,6	110 000
M351	0,01	47	0,54	118 000
M352	0,025	45	0,52	95 000
M353	0,05	35	0,44	77 000
M354	0,1	24	0,38	67 000
M355	0,2	12	0,25	-
M356	0,3	6	0,2	-
M357	0,5	2	0,15	-

11) Colorant 37

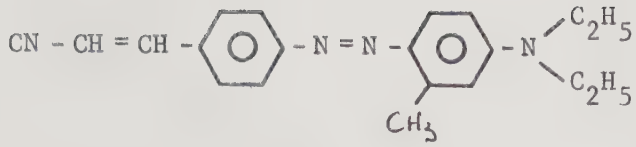


M = 346

Tableau 12

n°	Colorant (g)	φ %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM16	0	49	0,64	122 000
M1	0,025	62	0,68	130 000
M2	0,05	62	0,54	118 000
M3	0,1	64	0,52	94 000
M4	0,2	62	0,52	86 000
M5	0,3	60	0,52	80 000
M6	0,5	58	0,30	70 000

12) Colorant 38



M = 318

Tableau 13

n°	Colorant (g)	φ %	$[\eta]$ 100 cm^3/g	$\overline{M_n}$
PSM16	0	49	0,64	122 000
M1	0,025	45	0,52	95 000
M2	0,05	17	0,3	-
M3	0,1	3	-	-
M4	0,2	2	-	-
M5	0,3		-	-
M6	0,5	0	-	-

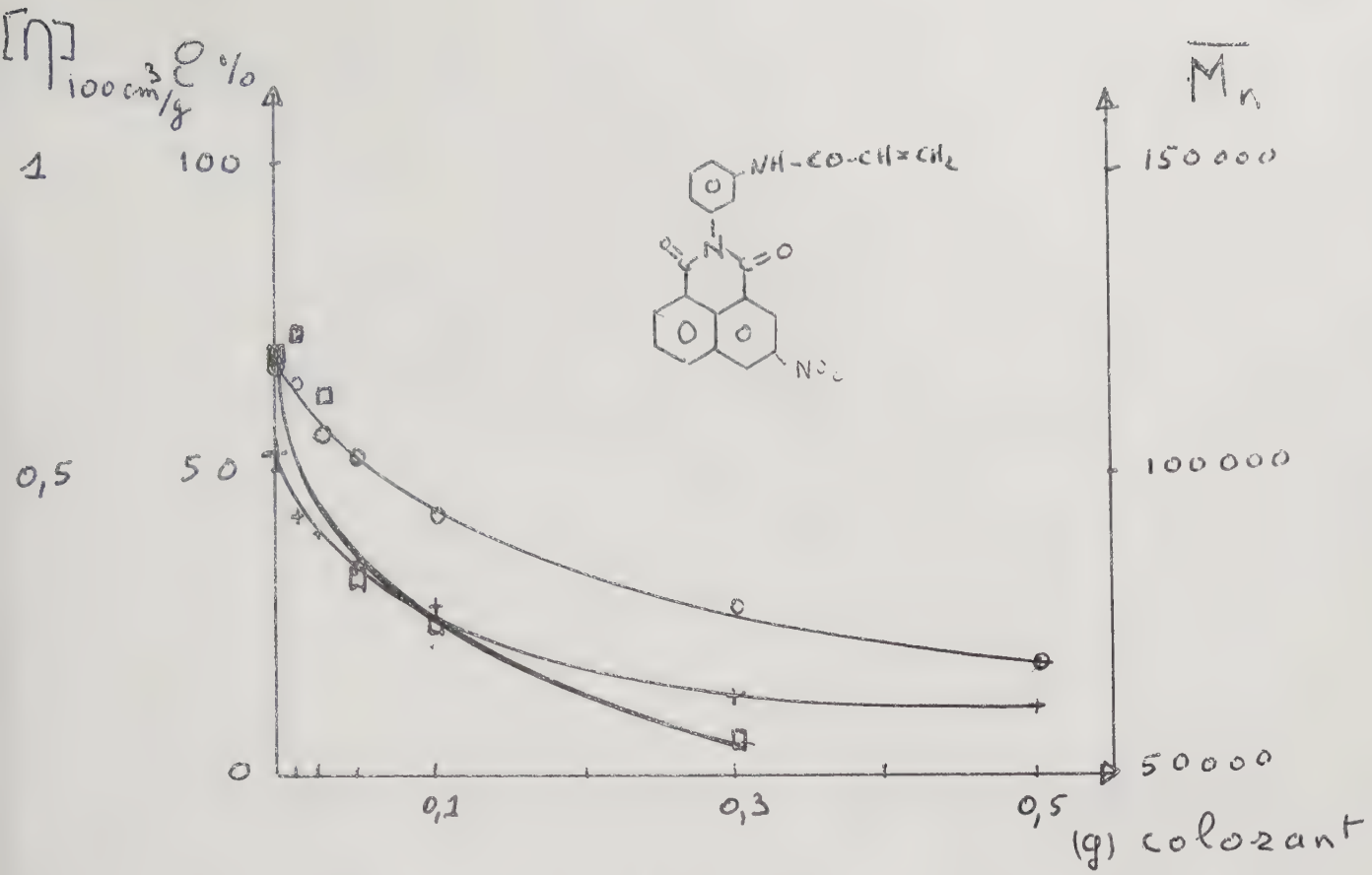
c) Interprétation

- Rendement

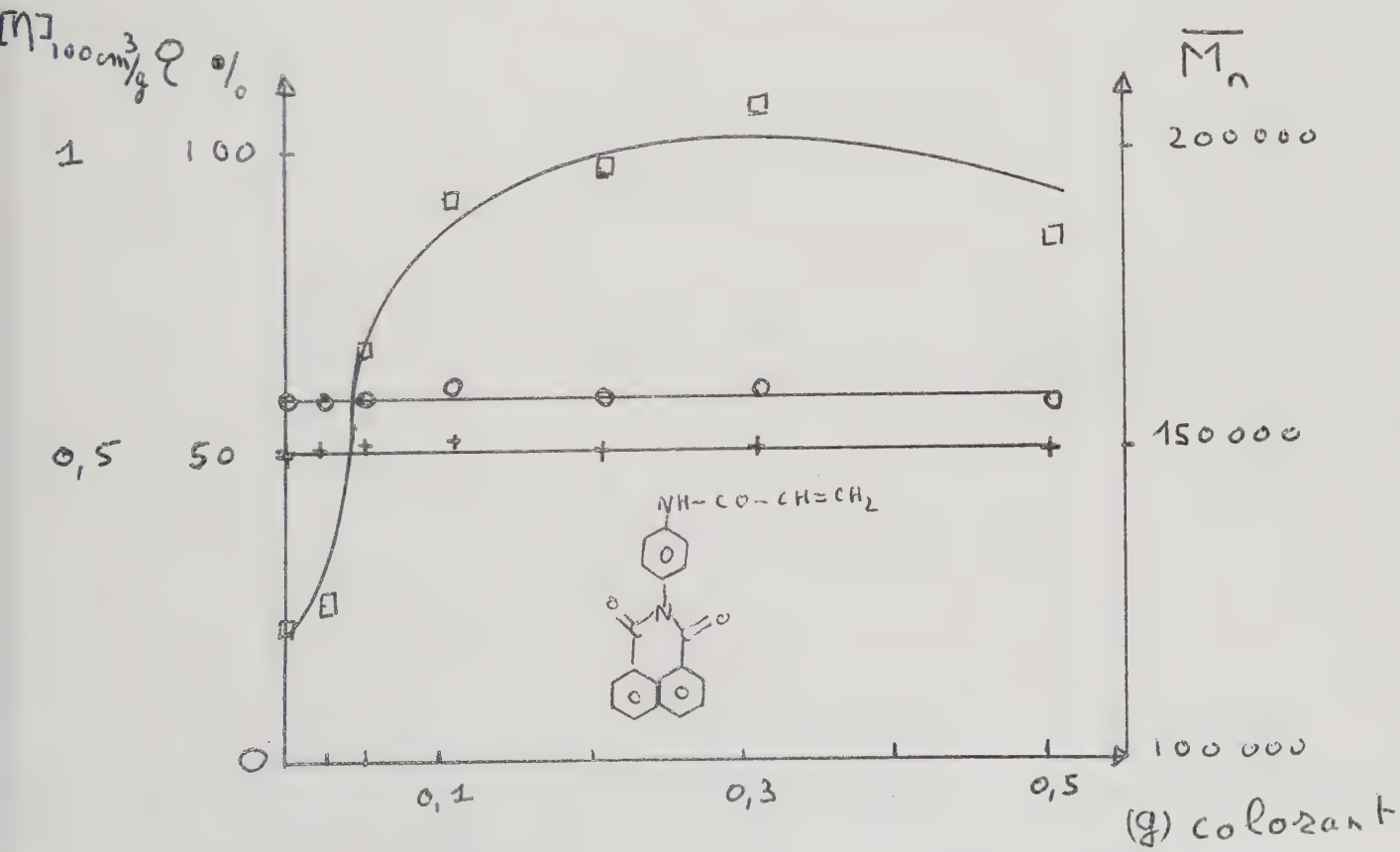
Nous pouvons classer les colorants en trois catégories :

α) Colorants dont la réactivité est équivalente à celle du polystyrène. Nous obtenons des rendements indépendants ou pratiquement indépendants du pourcentage en colorant (graphes n°4, 6, 7 correspondant respectivement aux colorants 18, 27 et 28).

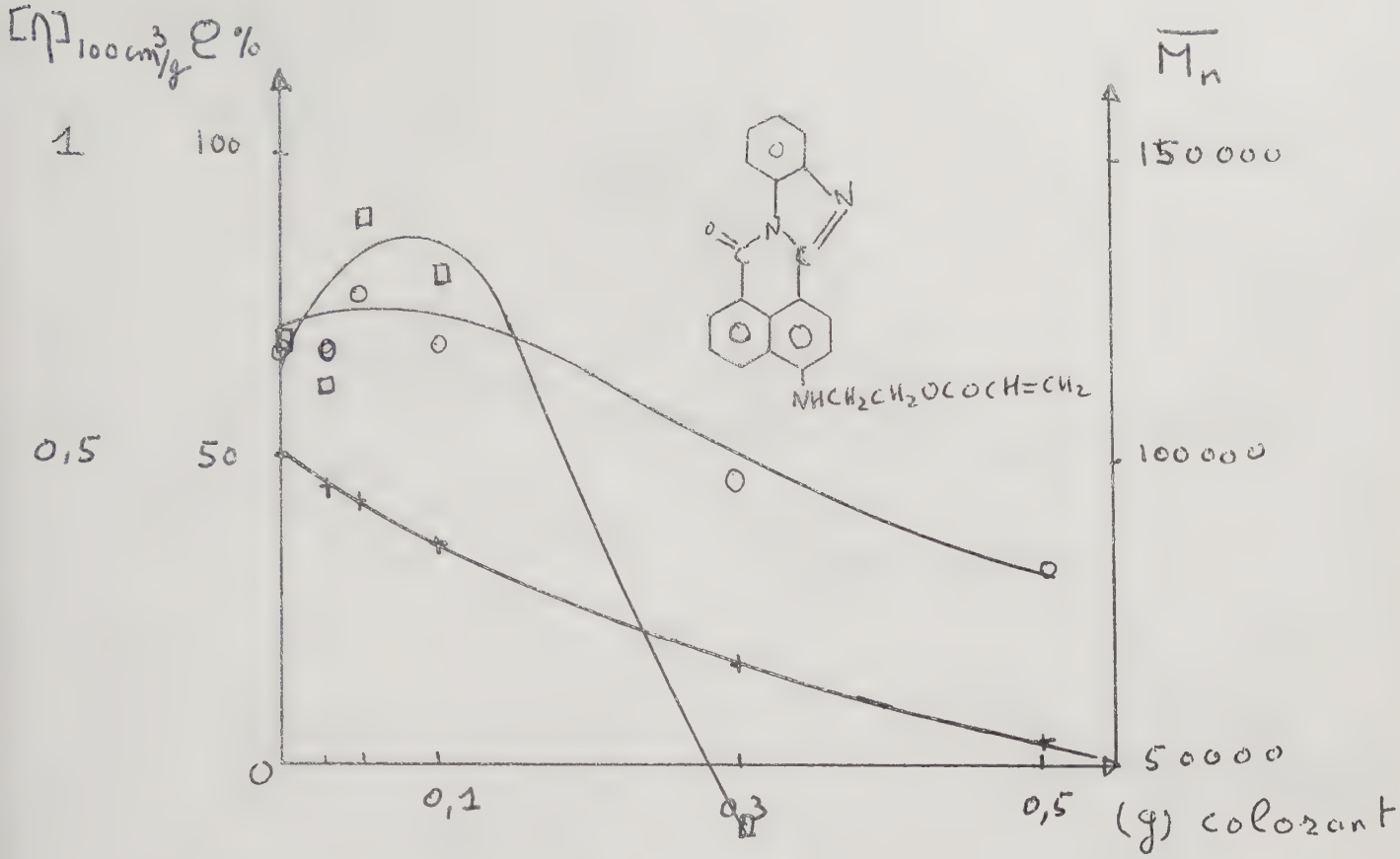
β) Colorants dont la réactivité est faible ou bien qui comportent des groupements inhibiteurs. On a une diminution rapide du rendement en fonction du pourcentage en colorant (graphes n°3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14 correspondant respectivement aux colorants 21, 29, 30, 31, 32, 35).



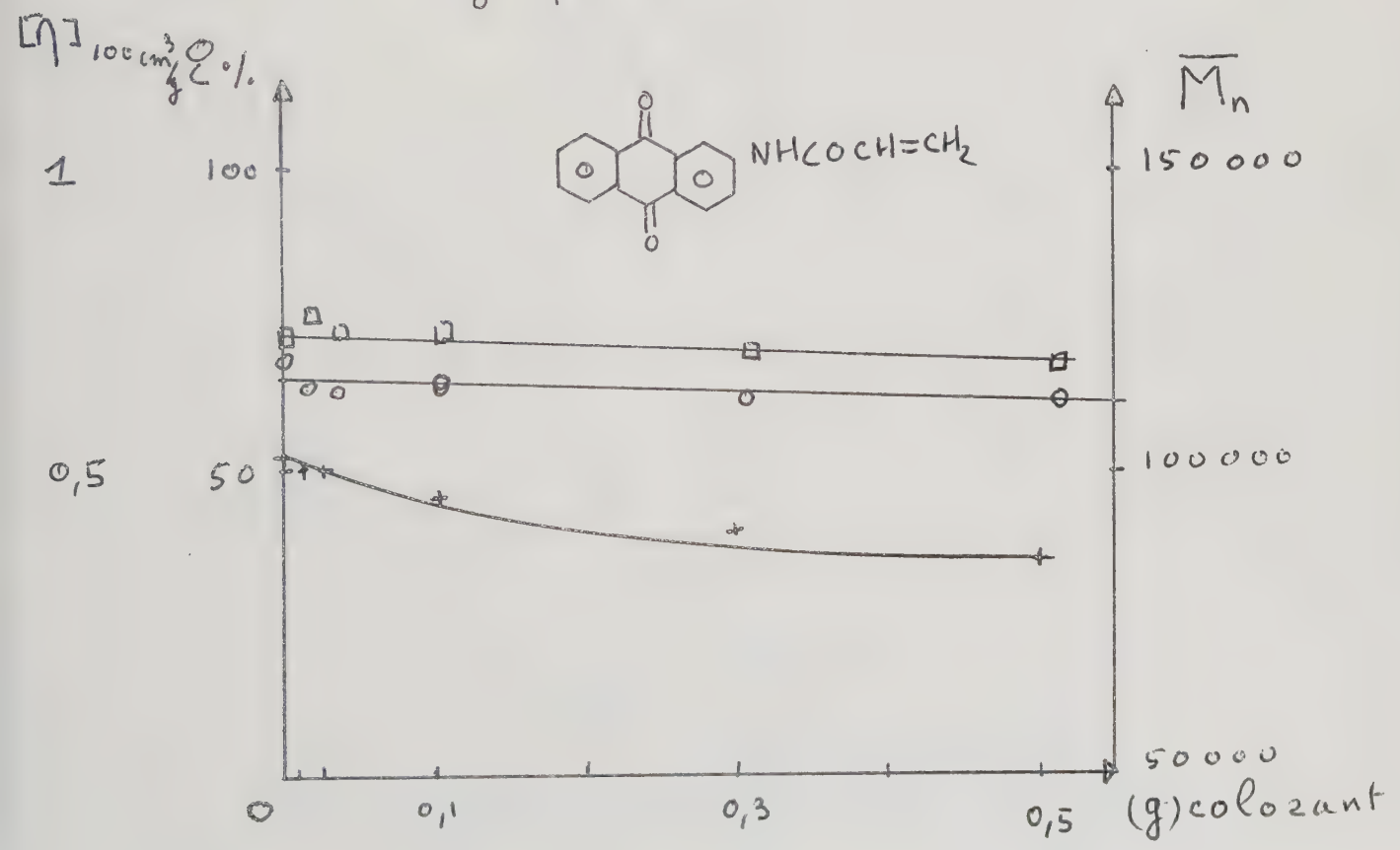
graphe n°3 colozant n°21



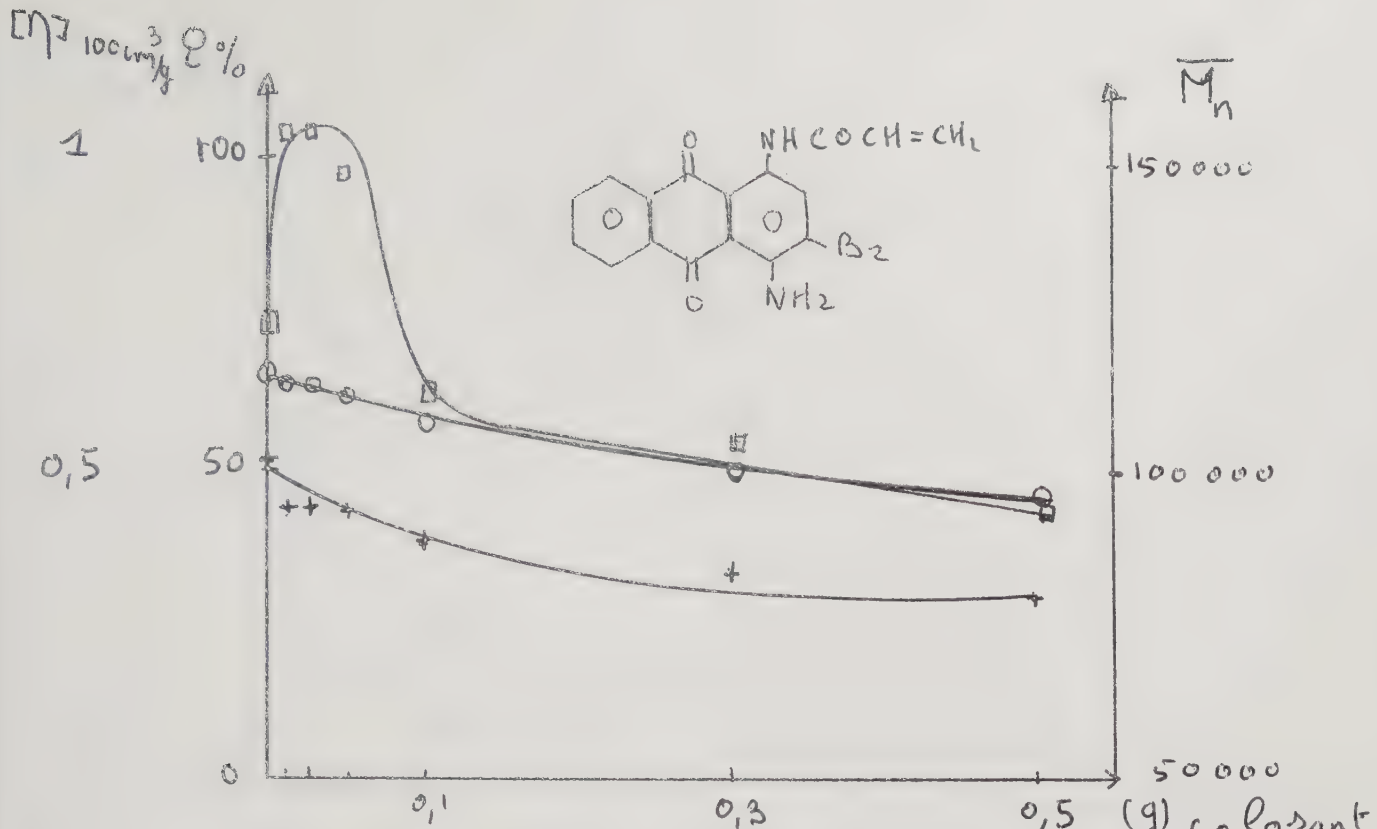
graphe n°4 colozant n°18



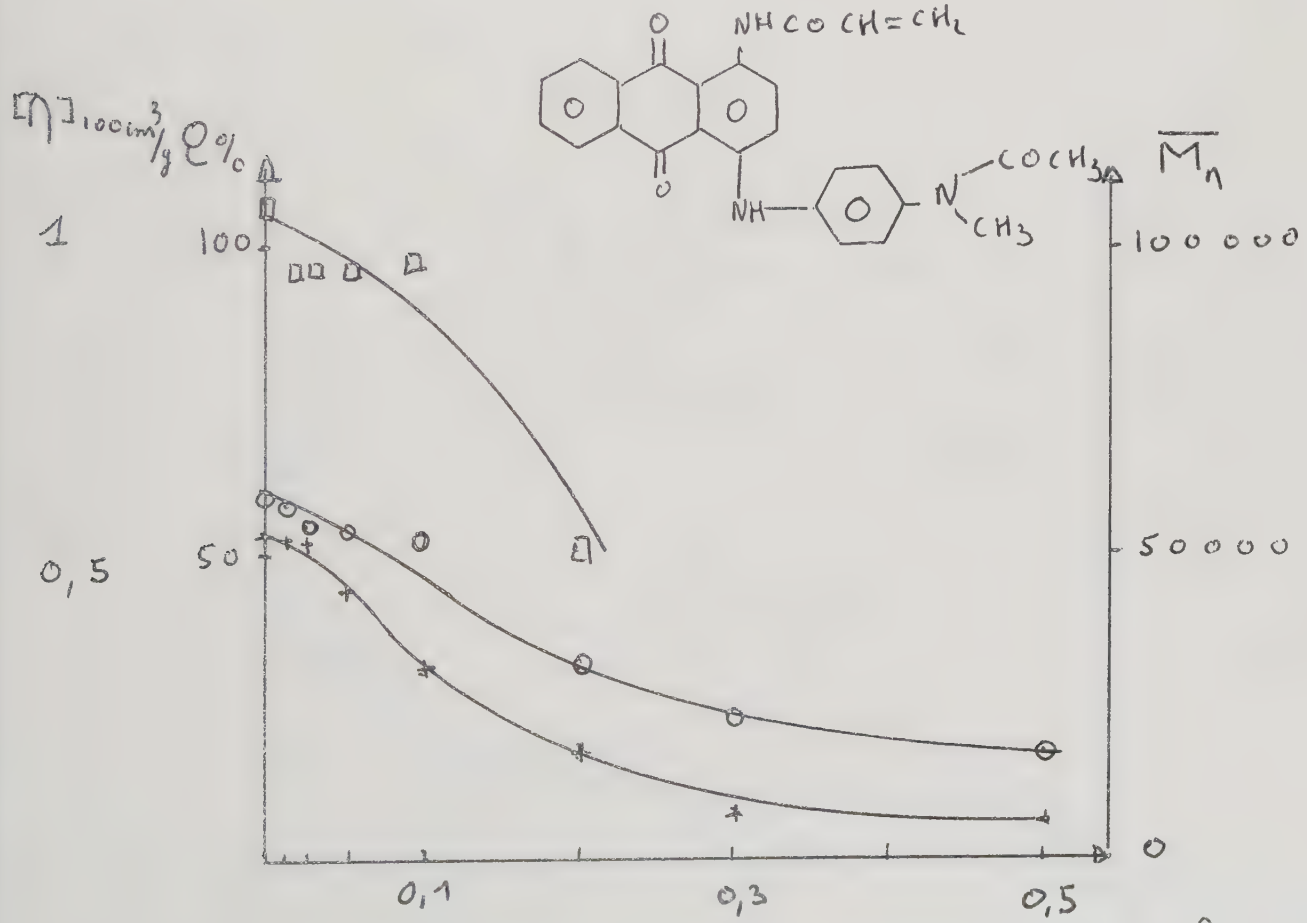
graphe n° 5 colorant n° 26



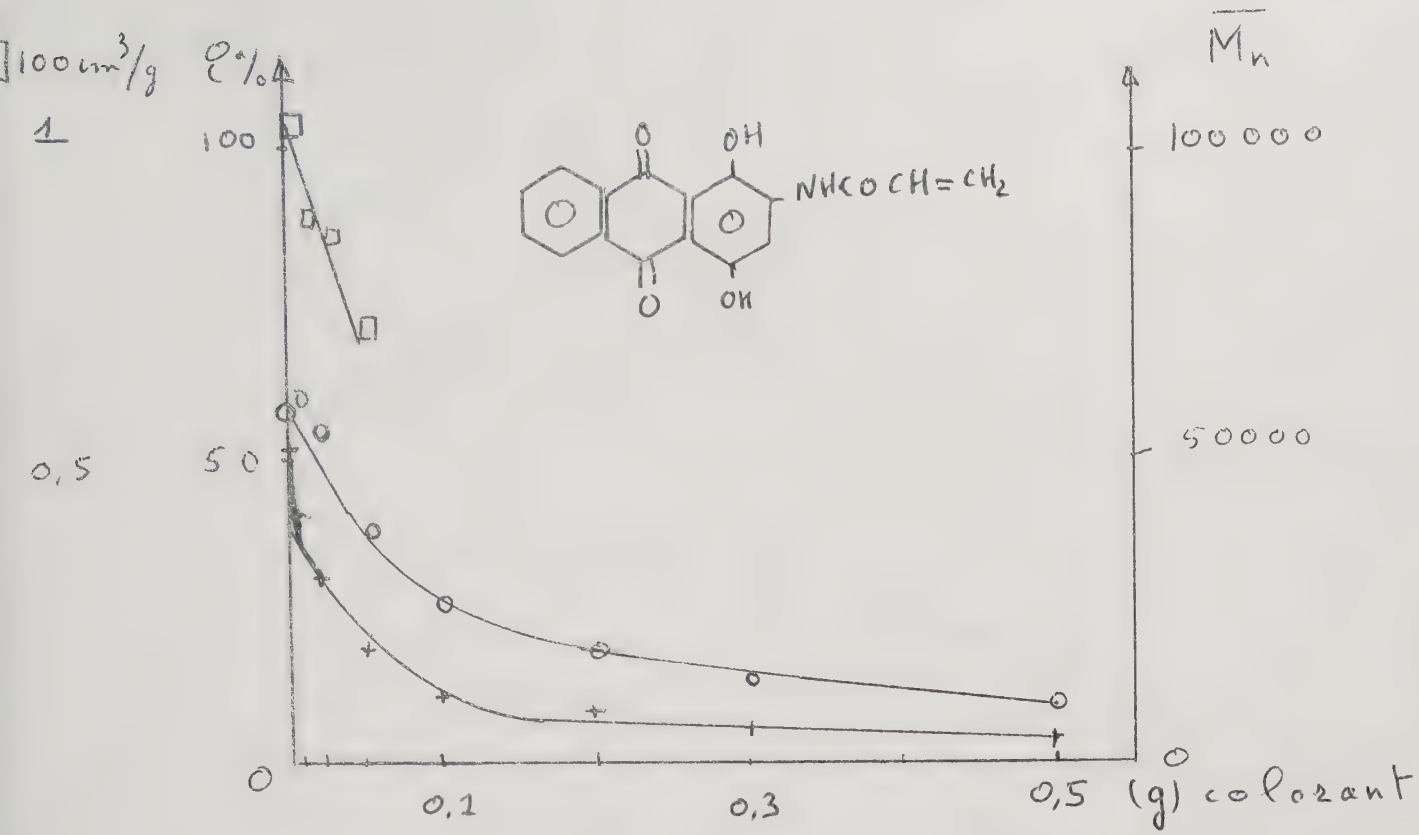
graphe n° 6 colorant n° 27



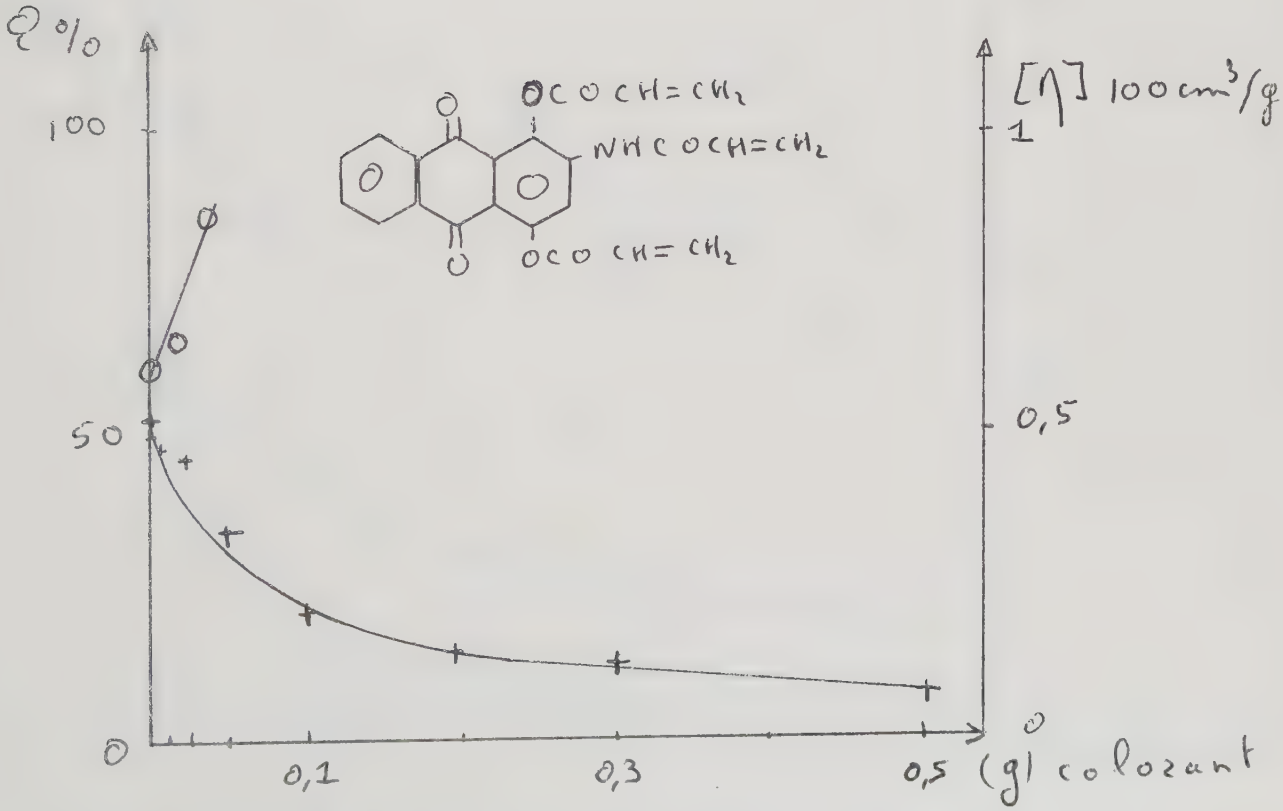
graphe n°7 colorant n°28



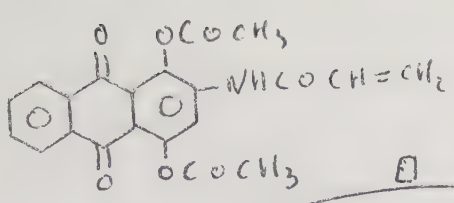
graphe n°8 colorant n°29

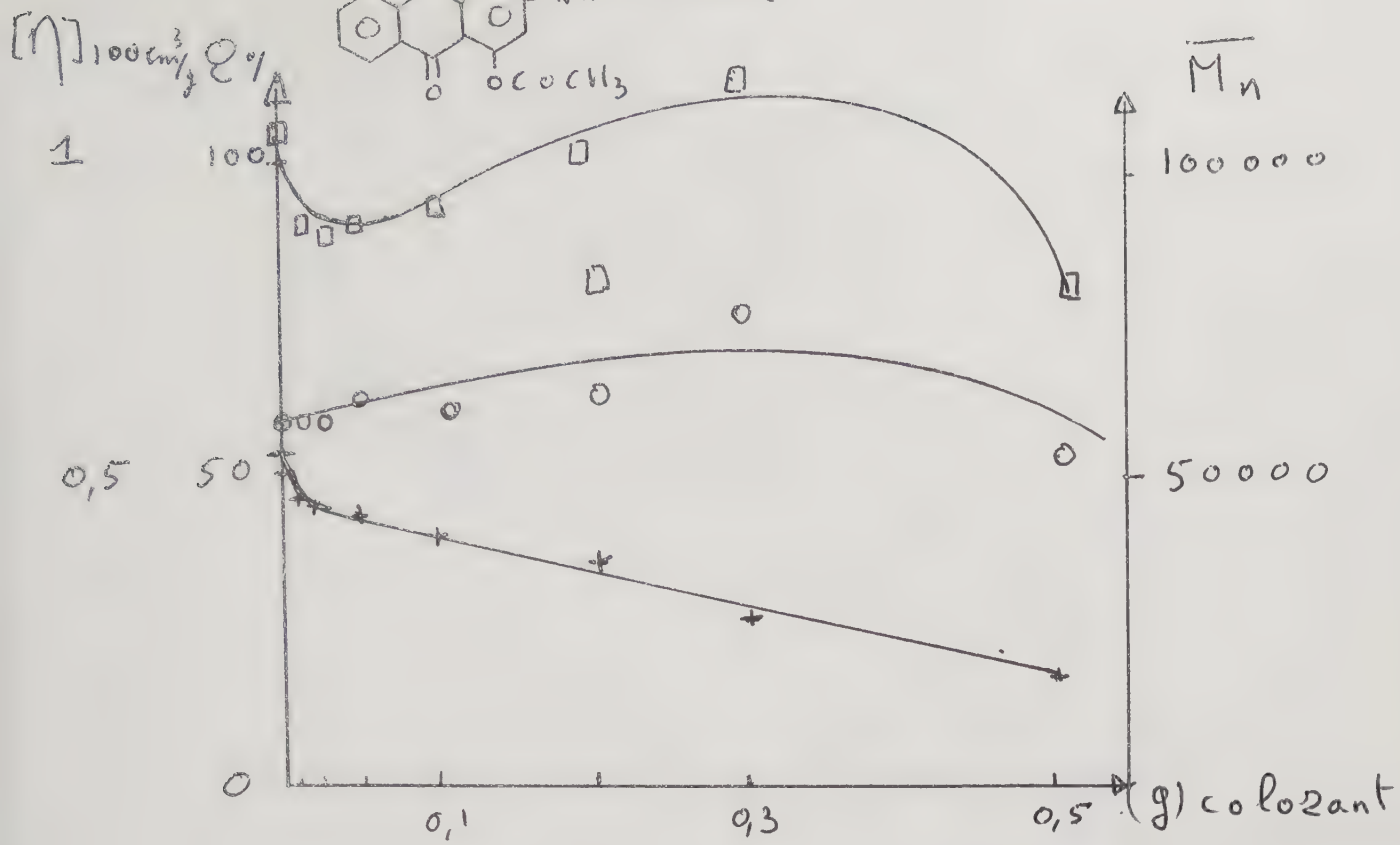


graphe n°9 colozant n°30

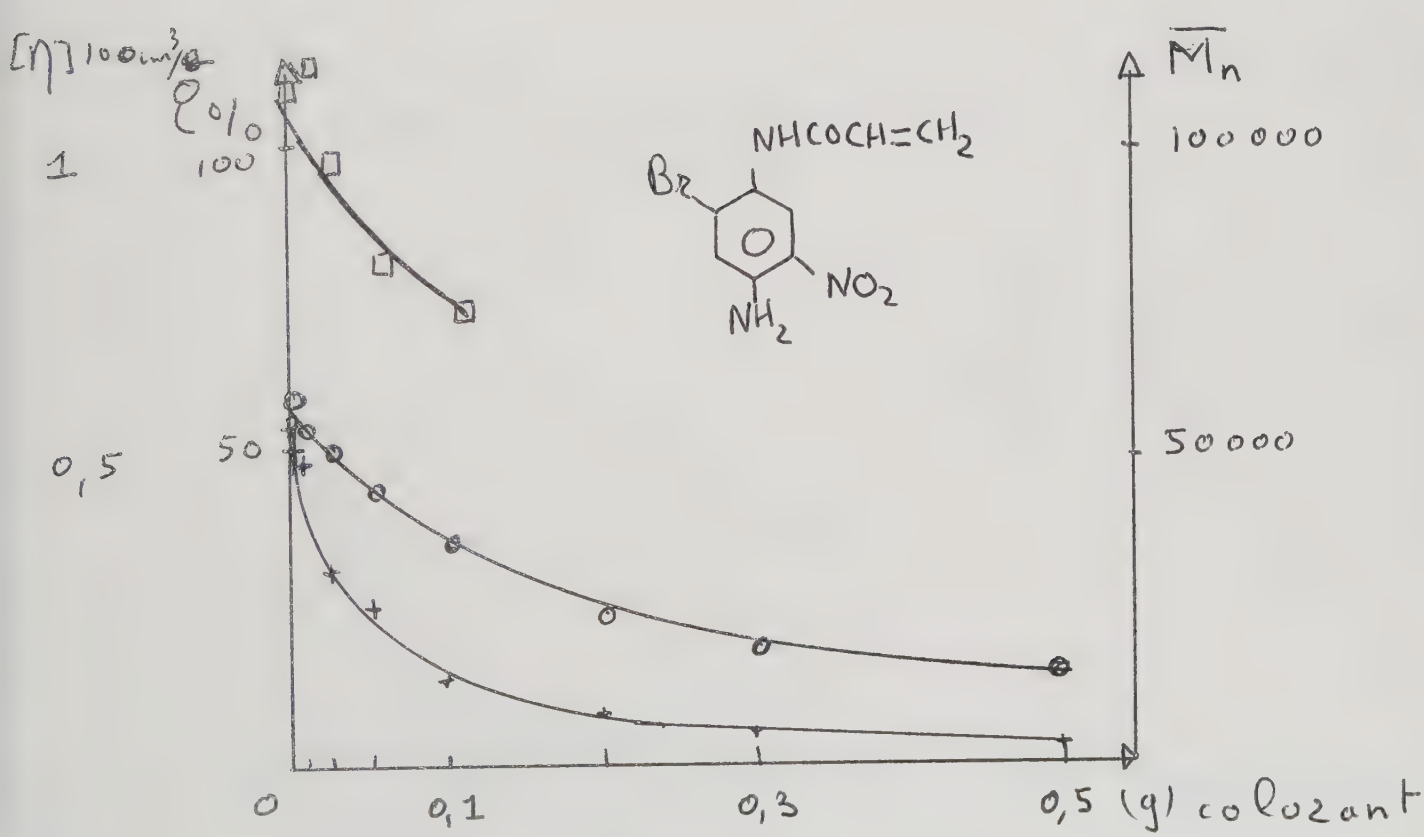


graphe n° 10 colozant n°31

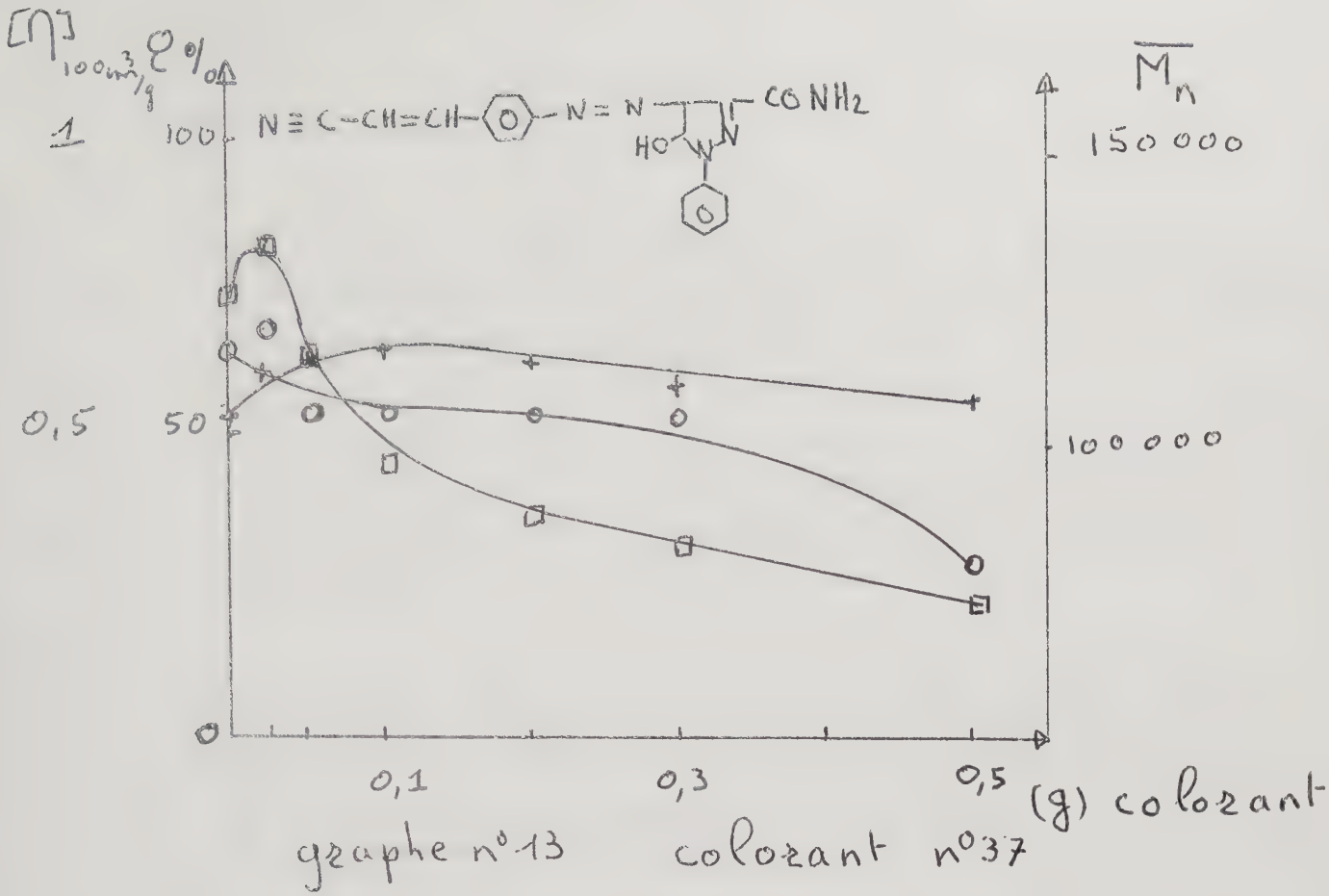




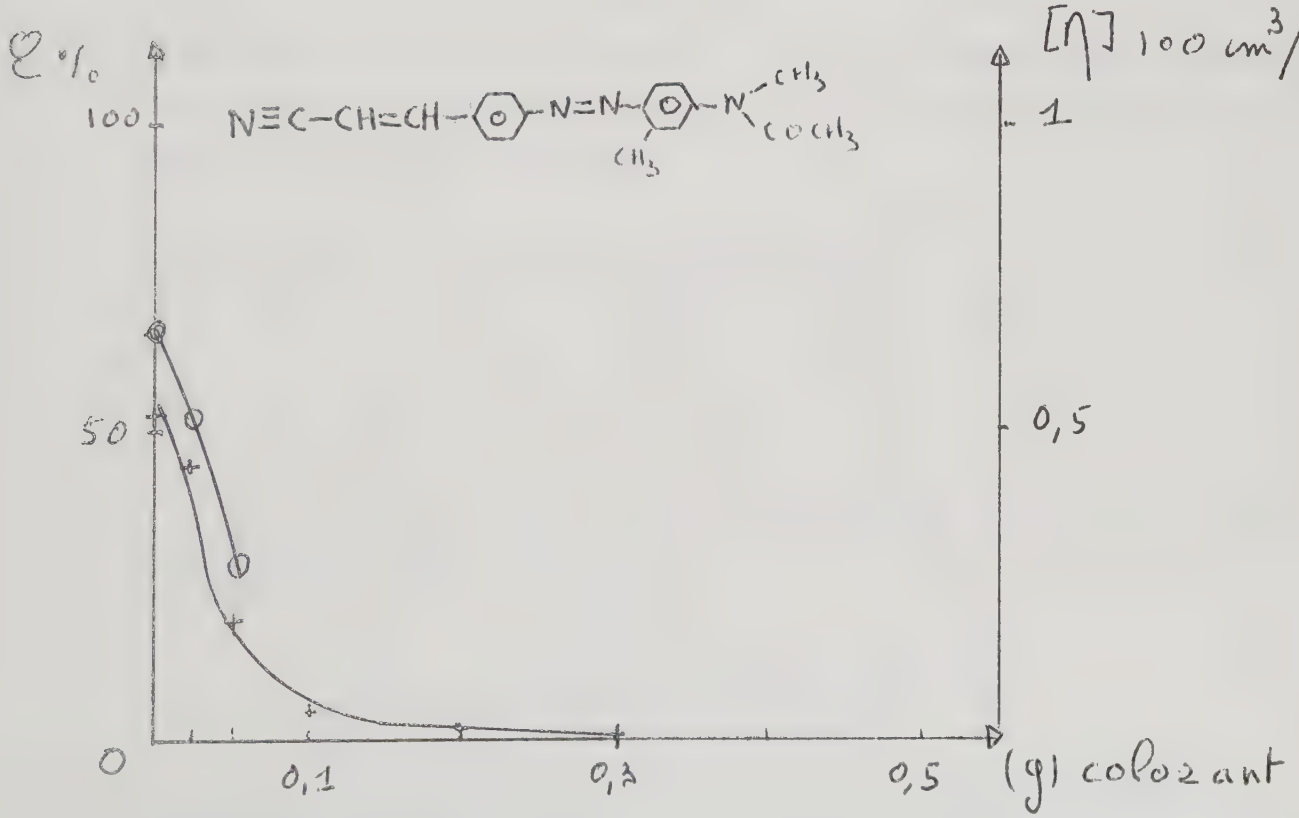
graphe n° 11 colorant n°33



graphe n° 12 colorant n°35



graphe n°13 colorant n°37



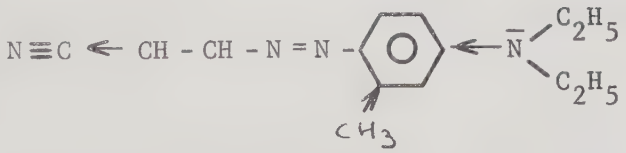
graphe n°14 colorant n°38

γ) Le colorant 37 (graphe n°13) présente un maximum de rendement pour une très faible introduction du colorant. Il semblerait que le colorant soit plus réactif que le styrène.

On peut remarquer que les colorants les plus réactifs ne possèdent pas de fonctions très inhibitrices, alors que les colorants peu réactifs possèdent des fonctions inhibitrices telles que dérivés nitro, amines tertiaires ou aliphatiques, phénols.

Les colorants 30, 31, 32 sont peu réactifs. Leur faible réactivité peut s'expliquer par une forte localisation de la double liaison (2,3) sur l'anthraquinone. Cette double liaison est moins localisée pour le dérivé acétylé que pour le dérivé hydroxylé. On a donc une moins forte inhibition (graphes 9 et 11).

L'inhibition du colorant 37 peut s'expliquer par une polarisation très forte de la liaison éthylènique due à la fois à l'effet donneur du groupe diéthylamine et à l'effet attracteur du groupe nitrile. Une telle polarisation empêche évidemment la polymérisation radicalaire qui implique une coupure homolytique.



- Viscosité, masse molaire

En règle générale, on observe une diminution de la viscosité et de la masse molaire. D'autre part les variations de la viscosité suivent les variations de masse molaire.

Il existe cependant quelques exceptions.

Pour le colorant 18, on observe une viscosité constante et une augmentation assez forte de masse molaire pour les plus faibles concentra-

tions en colorant (graphe n°4). On peut donc penser qu'il existe un degré de branchement plus important pour ce copolymère.

A la copolymérisation faite avec le colorant 28, correspond un maximum de masse molaire ($\frac{M_{max}}{M_o}$ = 1,25) pour une concentration en colorant voisine de 0,02 % alors qu'on n'observe point de variation significative de viscosité (graphe n°7), ceci encore est en accord avec une évolution de la structure.

Les variations de viscosité et de masse molaire observées sur le graphe n°11 pour le colorant 32 sont difficilement interprétables.

L'augmentation de la masse molaire pour de faibles concentrations du colorant 37 semble indiquer une vitesse de copolymérisation plus élevée par rapport à celle du styrène pur sans diminution notable des vitesses de terminaison.

- Pourcentage de colorant introduit dans le polymère

Nous avons étudié la densité optique de solutions de copolymères dans le diméthylformamide aux longueurs d'ondes maximales correspondantes pour les colorants 21, 27, 28. Nous avons opéré avec des cuves de 1 cm d'épaisseur.

Nous exprimons la quantité D/C (D étant la densité optique d'une solution de polymère dans le D.M.F. à une concentration C pour une cuve de 1 cm à λ_{max}).

Colorant 21 λ_m = 3300 Å

Tableau 14

n°	M211	M212	M213	M214	M215	M216
Colorant (g)	0,01	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5
D/C (1/g)	0,024	0,051	0,132	0,263	0,745	2,47

Colorant 27 λ_m = 3700 Å

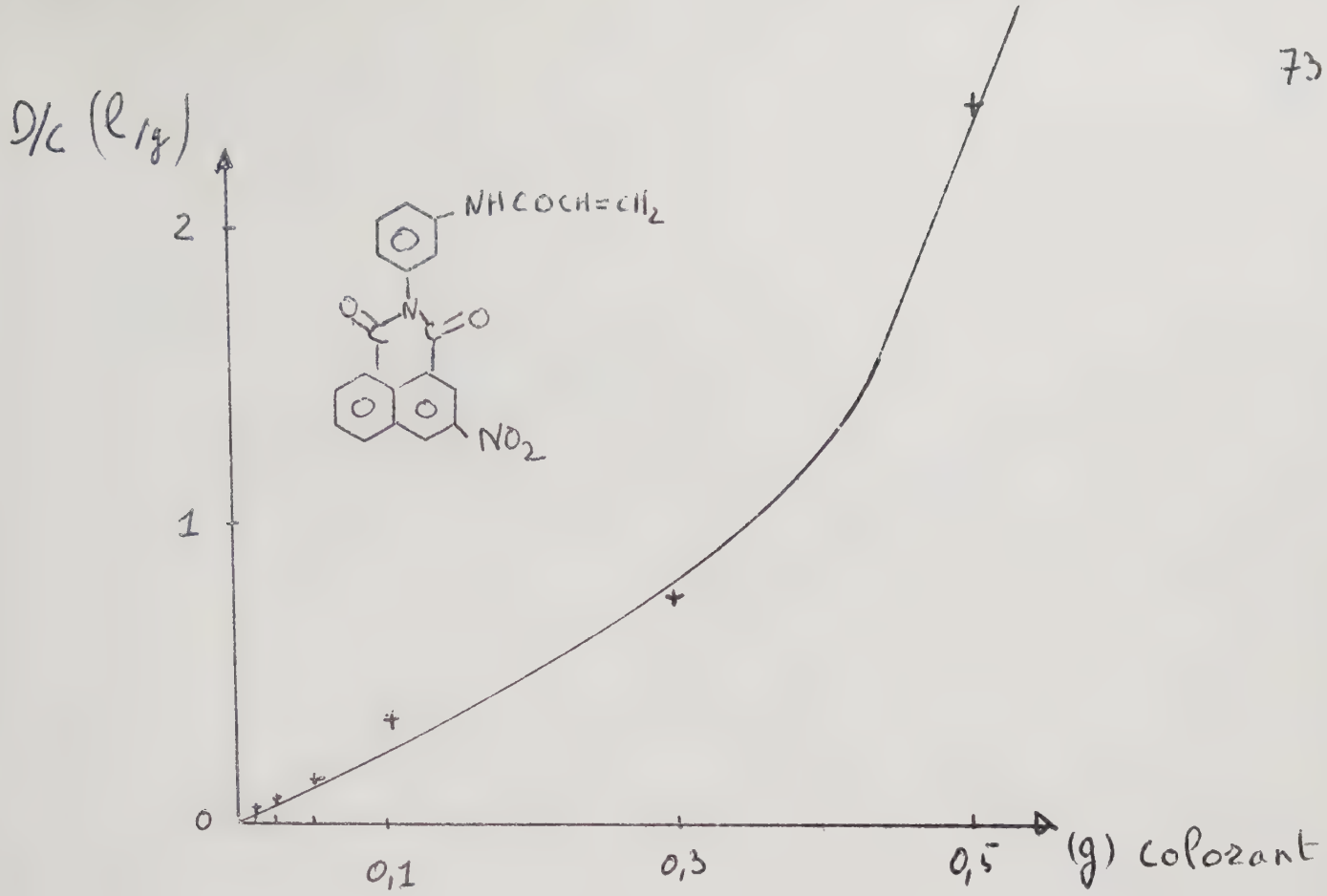
Tableau 15

n°	M271	M272	M273	M274	M275
Colorant (g)	0,01	0,025	0,1	0,3	0,5
D/C (l/g)	0,00777	0,0193	0,0553	0,074	0,0865

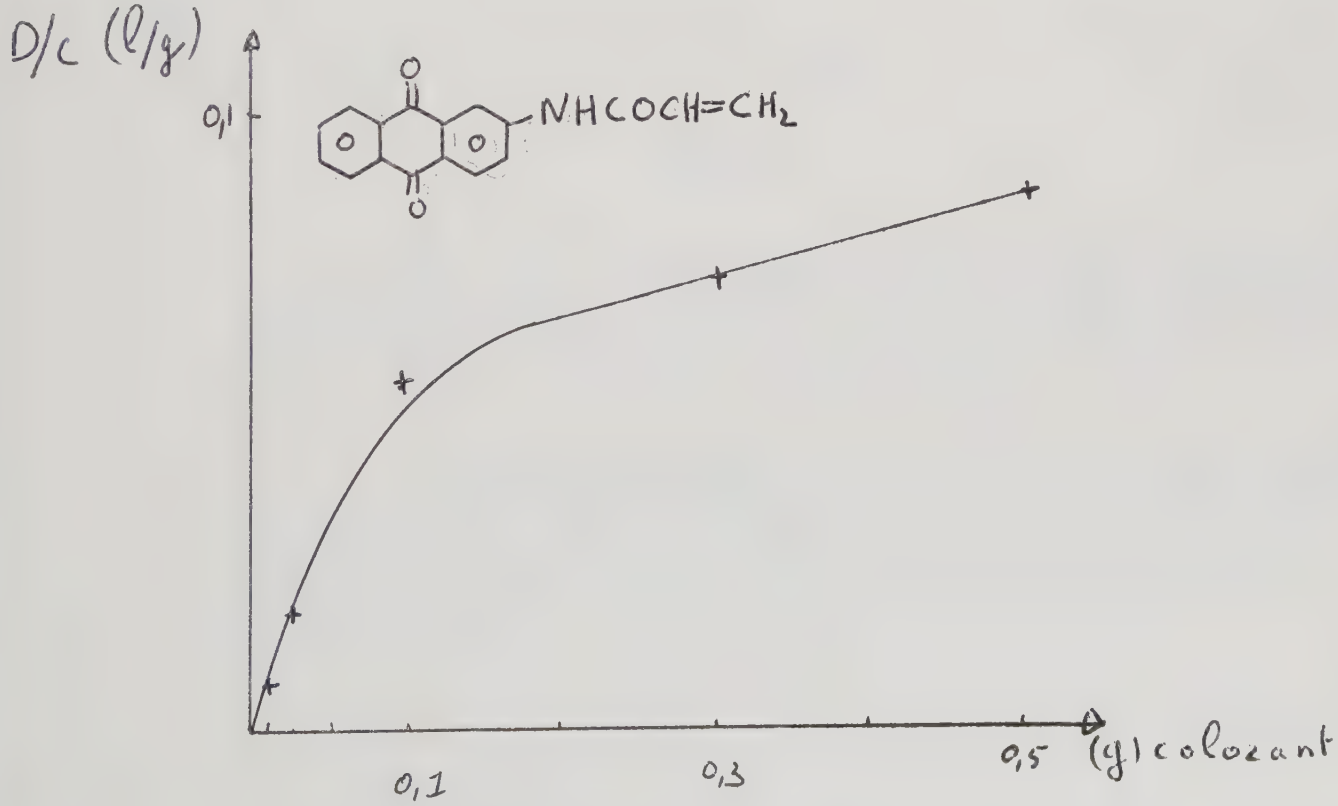
Colorant 28 λ_m = 5200 Å

Tableau 16

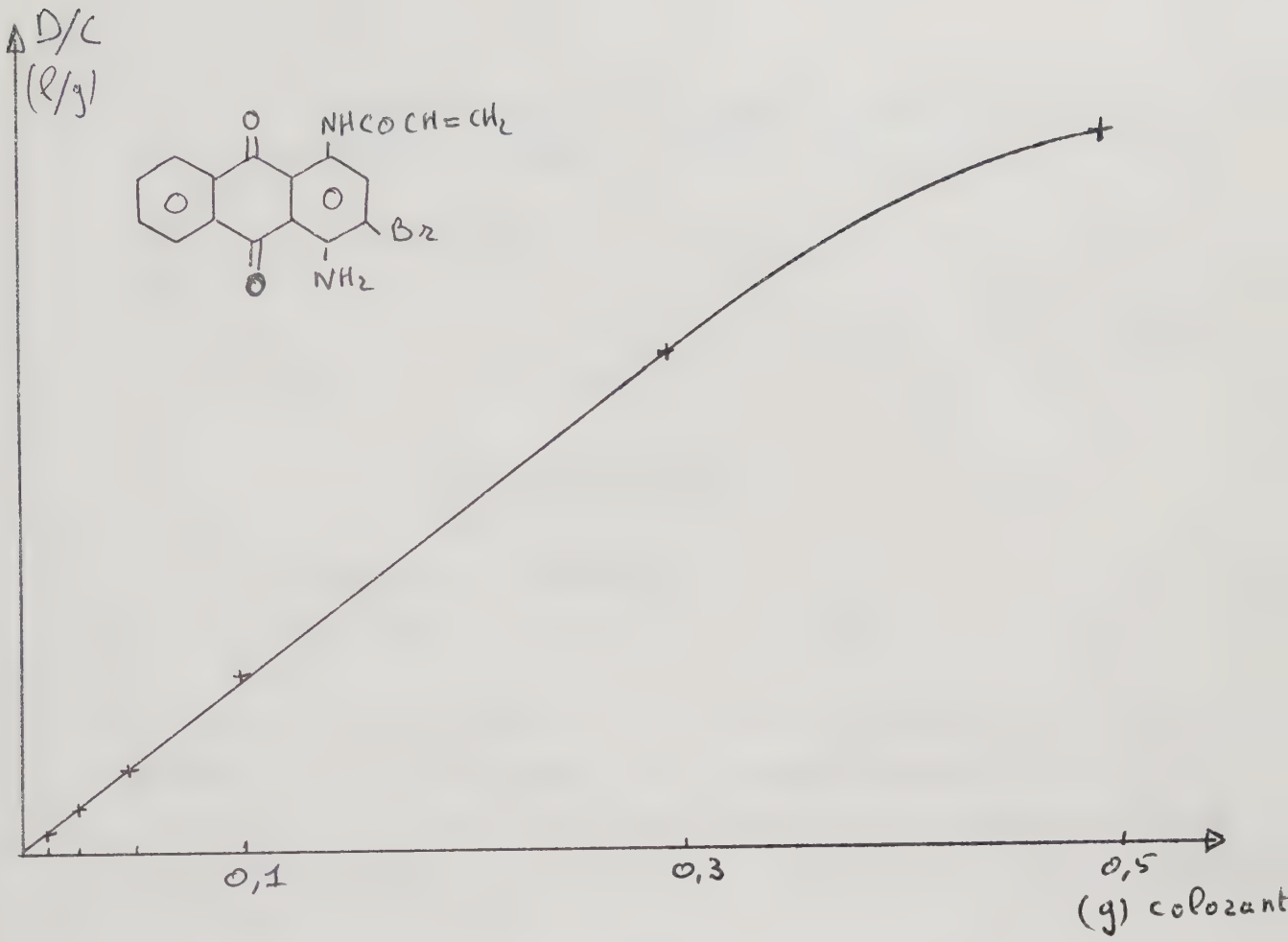
n°	M281	M282	M283	M284	M285	M286
Colorant (g)	0,01	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5
D/C (l/g)	0,0242	0,0575	0,132	0,267	0,715	1,03



graphe n°15 : colorant n°21



graphe n°16 colorant n°27



Graphe 17

Nous voyons sur les graphes 15, 16 et 17 que le pourcentage de colorant introduit dans les chaînes est proportionnel au pourcentage de colorant mis en réaction pour de faibles valeurs de celui-ci.

Nous n'indiquons pas le pourcentage réel de colorant introduit car nous ne connaissons pas le ε_{λ_m} du colorant quand il est introduit dans la chaîne. On pourrait peut-être envisager de prendre celui de l'homopolymère, mais il faudrait faire une vérification.

4) Etude des facteurs influençant la copolymérisation d'un colorant possédant une fonction inhibitrice

Nous avons étudié d'une manière plus poussée ce type de copolymérisation afin de voir les facteurs influants. Nous avons traité le problème par un plan d'expérience. La théorie de ce plan d'expérience a été introduite dans notre laboratoire par LAINE (14).

a) Etudes préliminaires

- Influence de l'amorceur

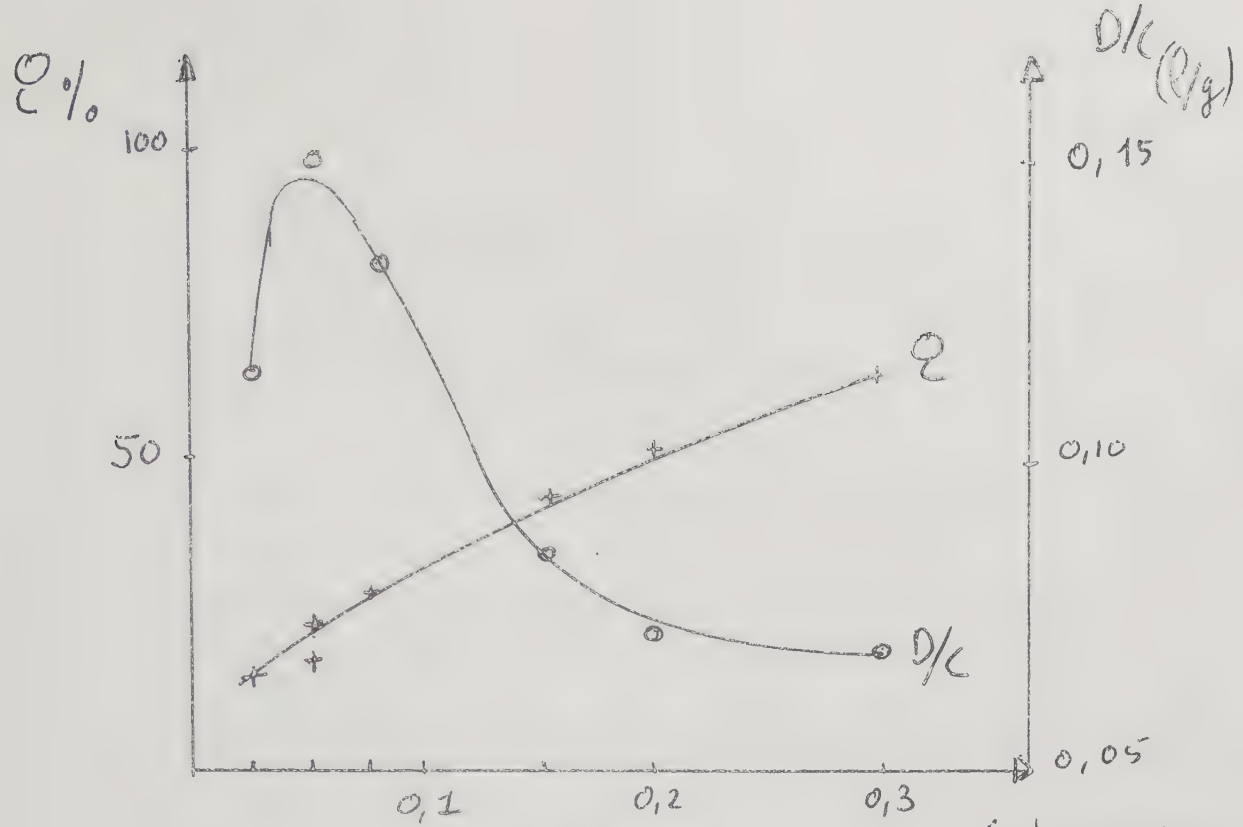
Nous avons polymérisé à 60° pendant 24 h.

Nous avons opéré avec des quantités croissantes d'amorceur, en présence de 20 cm^3 de styrène, 2 cm^3 de diméthylformamide et 0,05 g de colorant 21. L'amorceur étant le peroxyde de benzoyle. Nous avons mesuré trois caractéristiques, le rendement, la viscosité intrinsèque, la densité optique, la masse molaire.

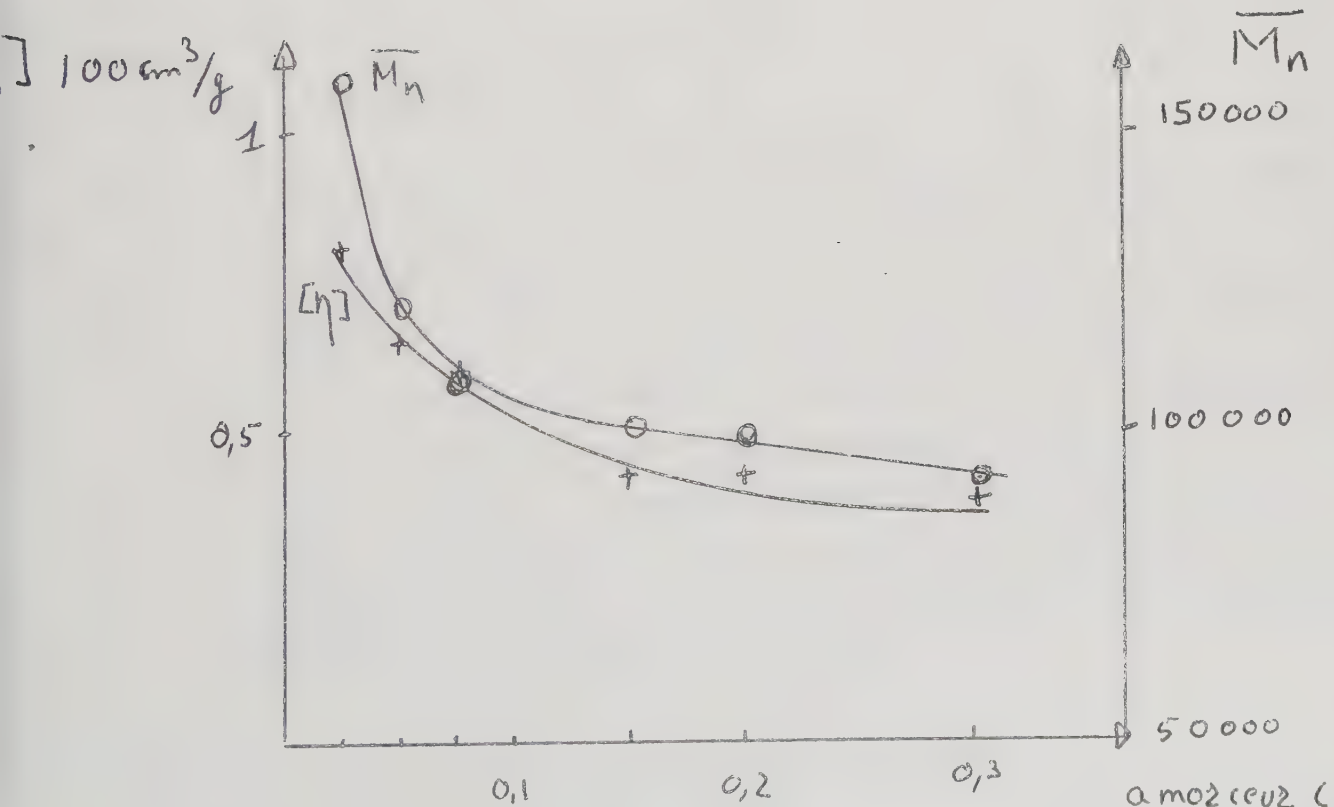
Tableau 17

Influence de l'amorceur sur la copolymérisation du colorant 21

Références	M217	M218	M219	M2110	M2111	M2112
Amorceur (g)	0,025	0,05	0,075	0,15	0,2	0,3
ρ %	15	23	29,5	43	52	65
$[\eta]$ (100 cm^3/g)	0,8	0,64	0,6	0,43	0,36	0,32
$\overline{M_n}$	157000	120000	103500	103000	105000	89000
$D/C^{(1/g)}_{\lambda m}$	0,114	0,151	0,133	0,086	0,0725	0,0715



graphe n° 18



graphe n° 19
Influence de l'amorceur

- Influence de la durée de polymérisation

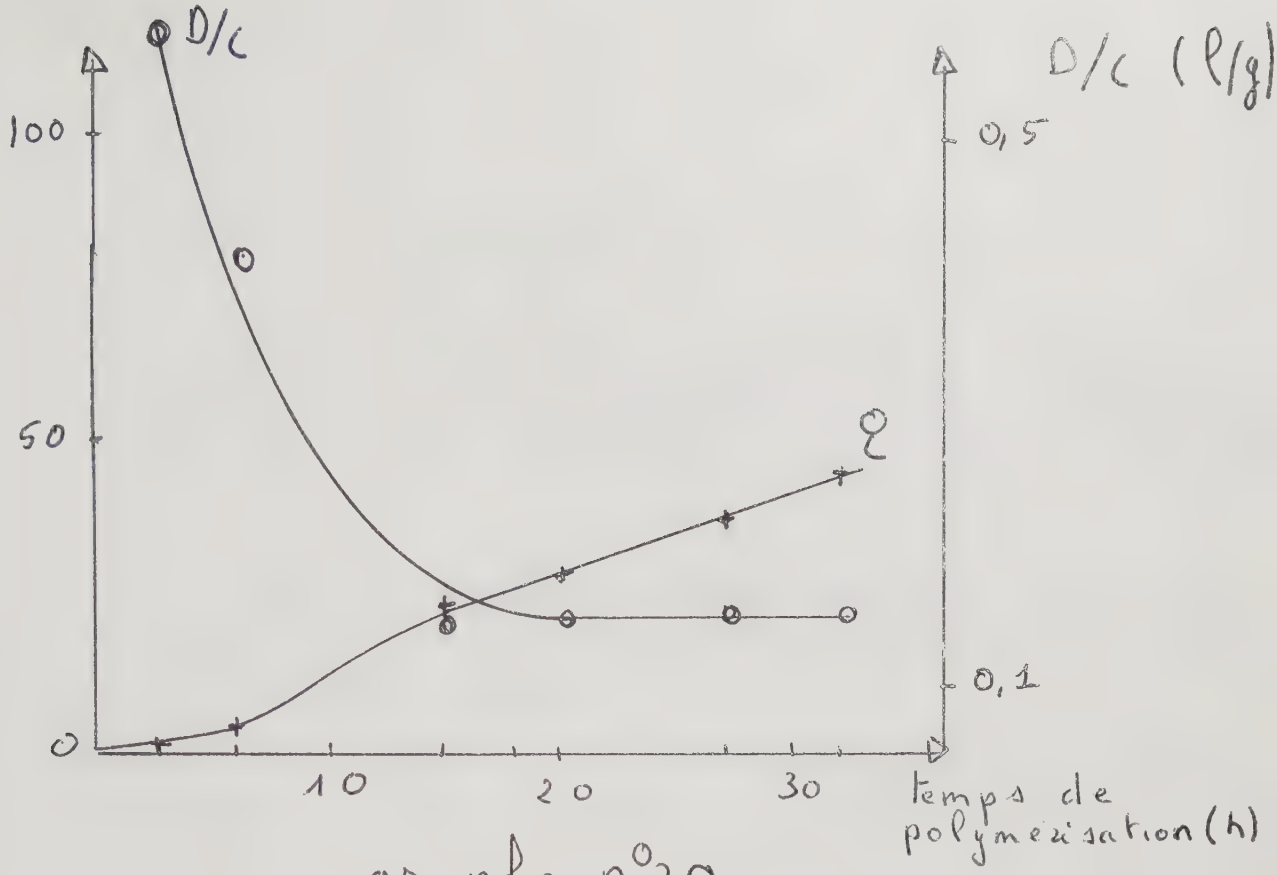
Nous avons polymérisé à 60°, 20 g de styrène, 0,05 g de colorant 21, 0,1 g de peroxyde de benzoyle.

Tableau 18

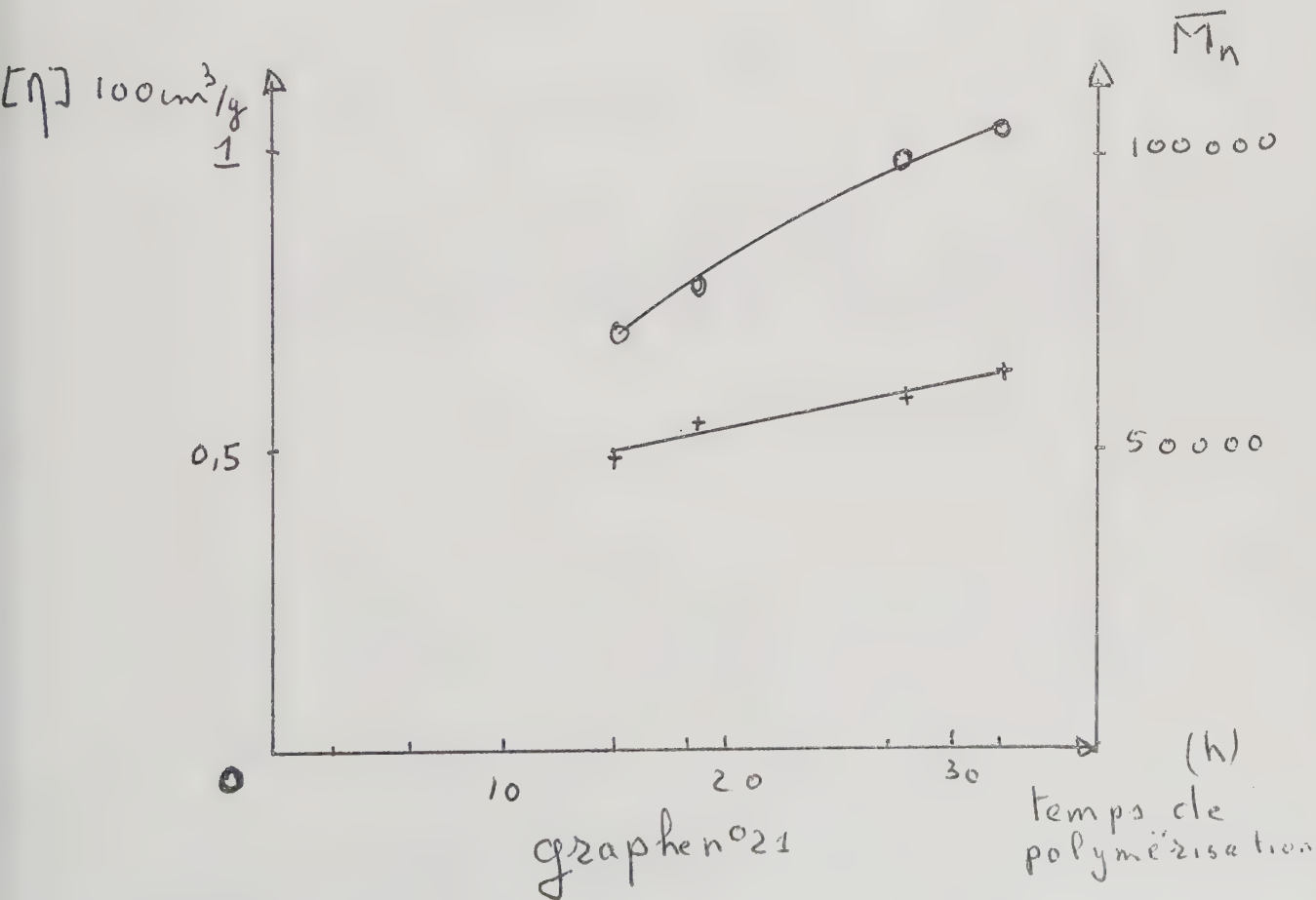
Influence du temps de polymérisation sur la copolymérisation du colorant 21

Références	M2113	M2114	M2115	M2116	M2117	M2118
Temps de polymérisation	2h30	6h	15h	18h	27h	32h
φ %	1,15	3,5	24	27,5	38	45
$[\eta]$ (100 cm^3/g)	-	-	0,51	0,54	0,57	0,62
$\overline{M_n}$	-	-	70000	79500	100000	103000
D/C (l/g)	0,59	0,413	0,108	0,104	0,118	0,105

Des courbes obtenues aux graphes n°18 et 20 nous pouvons conclure que le rendement croît avec la quantité d'amorceur et le temps de polymérisation, ce qui était prévisible. De plus, il y bien un phénomène d'inhibition. Le styrène est plus inhibé que le colorant; en effet pour des temps de polymérisation faible, le pourcentage de colorant dans le polymère est nettement plus important. Après la période d'induction ce pourcentage reste à peu près constant (graphe n°20). L'augmentation de la quantité d'amorceur défavorise l'entrée du colorant dans la chaîne, probablement parce que le colorant étant inhibiteur fixe une large partie des radicaux de cet amorceur en donnant une espèce pratiquement inactive incapable de se copolymériser.



graphe n°20



graphe n°21

Influence du temps de polymérisation

b) Plan d'expérience

Le plan d'expérience consiste à assimiler l'influence des facteurs à des droites. La conditions essentielle étant l'indépendance des facteurs. Pour la mise en oeuvre, nous nous sommes inspiré des travaux de DAVIES (15).

Nous avons envisagé cinq facteurs. Pour chacun nous avons pris un niveau minimum et un niveau maximum. Nous avons opéré avec une quantité constante de styrène : 20 cm^3.

		niveau -	niveau +
Amorceur	: facteur a	0,05 g	0,3 g
Colorant	: facteur b	0,05 g	0,3 g
Diméthylformamide	: facteur c	5 cm^3	20 cm^3
Température	: facteur d	60°	80°
Temps de polymérisation	: facteur e	6h	24h

Nous exprimons dans le tableau 19 les conditions opératoires prises dans chaque expérience ; le signe - indique que le facteur est pris à sa valeur minimum, le signe + qu'il est pris à sa valeur maximum.

Titre de l'expérience	A	B	C	D	E
d	-	-	-	+	-
aed	+	-	-	+	+
bed	-	+	-	+	+
adb	+	+	-	+	-
ced	-	-	+	+	+
acd	+	-	+	+	-
bcd	-	+	+	+	-
abcde	+	+	+	+	+
e	-	-	-	-	+
a	+	-	-	-	-
b	-	+	-	-	-
abe	+	+	-	-	+
c	-	-	+	-	-
ace	+	-	+	-	+
bce	-	+	+	-	+
abc	+	+	+	-	-

tableau n° 19

Le fait de traiter les cinq facteurs en 16 expériences équivaut à négliger les interactions de second ordre entre facteurs. Or Davies (15) déclare qu'en chimie, ceux ci sont négligeables.

Titre de l'expérience	Q %	D/C l/g
d	12,5	0,004
aed	46	0,013
bcd	1	15,65
abd	47,5	8,65
ced	14,75	0,001
acd	47	0,001
bcd	0,25	34,66
abcde	72,5	0,206
e	12,5	0,002
a	9	0,001
b	1,25	24,61
abe	30	1,409
c	0,8	0,231
ace	38	0,022
bce	0,5	25,63
abc	5,5	3,2

Tableau n° 20

Les résultats sont traités selon la méthode indiquée par Davies (15).

- facteurs influant sur le rendement.

On trouve que les facteurs les plus importants sont : la concentration en amorceur, la température de polymérisation, vient ensuite le temps de polymérisation. Le sens de variation de ces facteurs est positif.

L'interaction amorceur, température de polymérisation est aussi significative. Ce qui est compréhensible puisque la vitesse d'amorçage dépend de la température.

- facteurs influençant l'introduction du colorant.

Deux facteurs sont très significatifs ;

La quantité d'amorceur est un facteur négatif
la quantité de colorant est un facteur positif.

III POLYMERISATION EN EMULSION

Mode opératoire : voir partie expérimentale

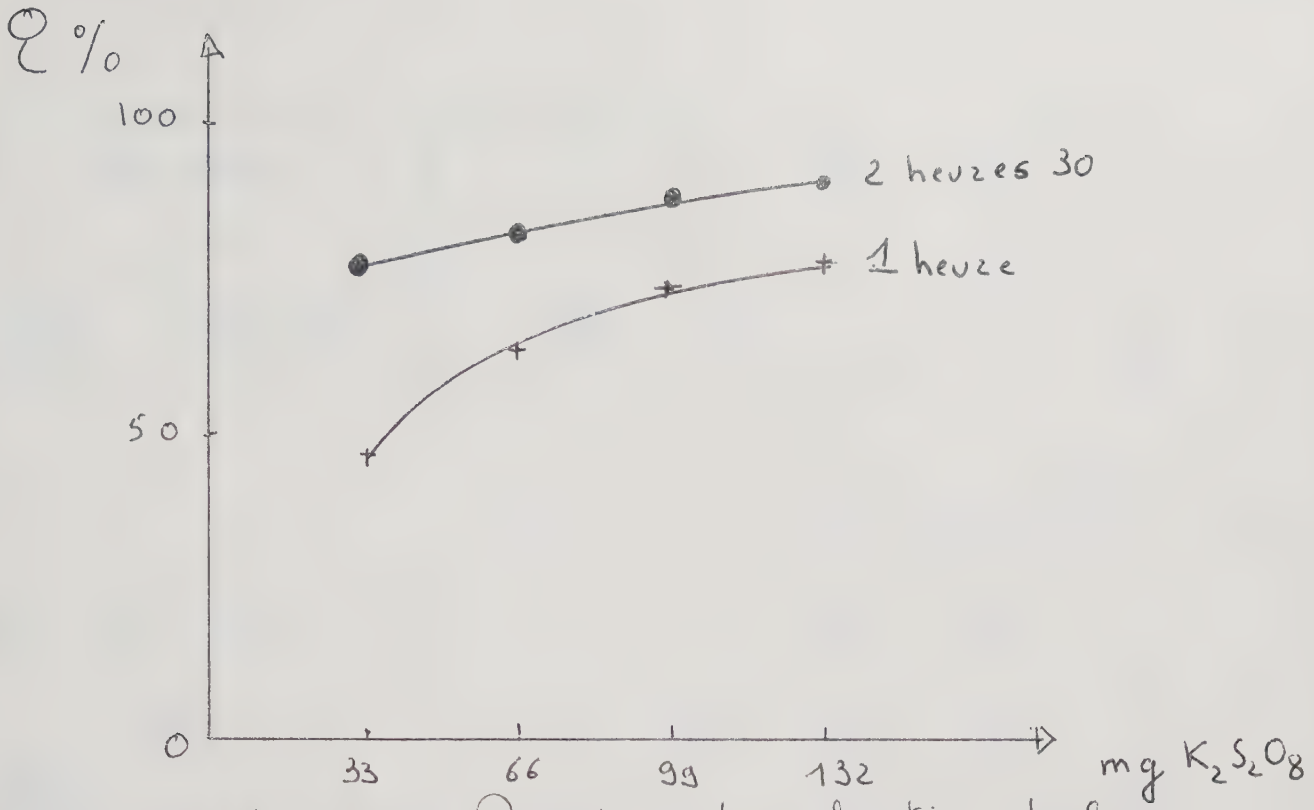
1) Influence de l'amorceur et du temps de polymérisation

Conditions opératoires :

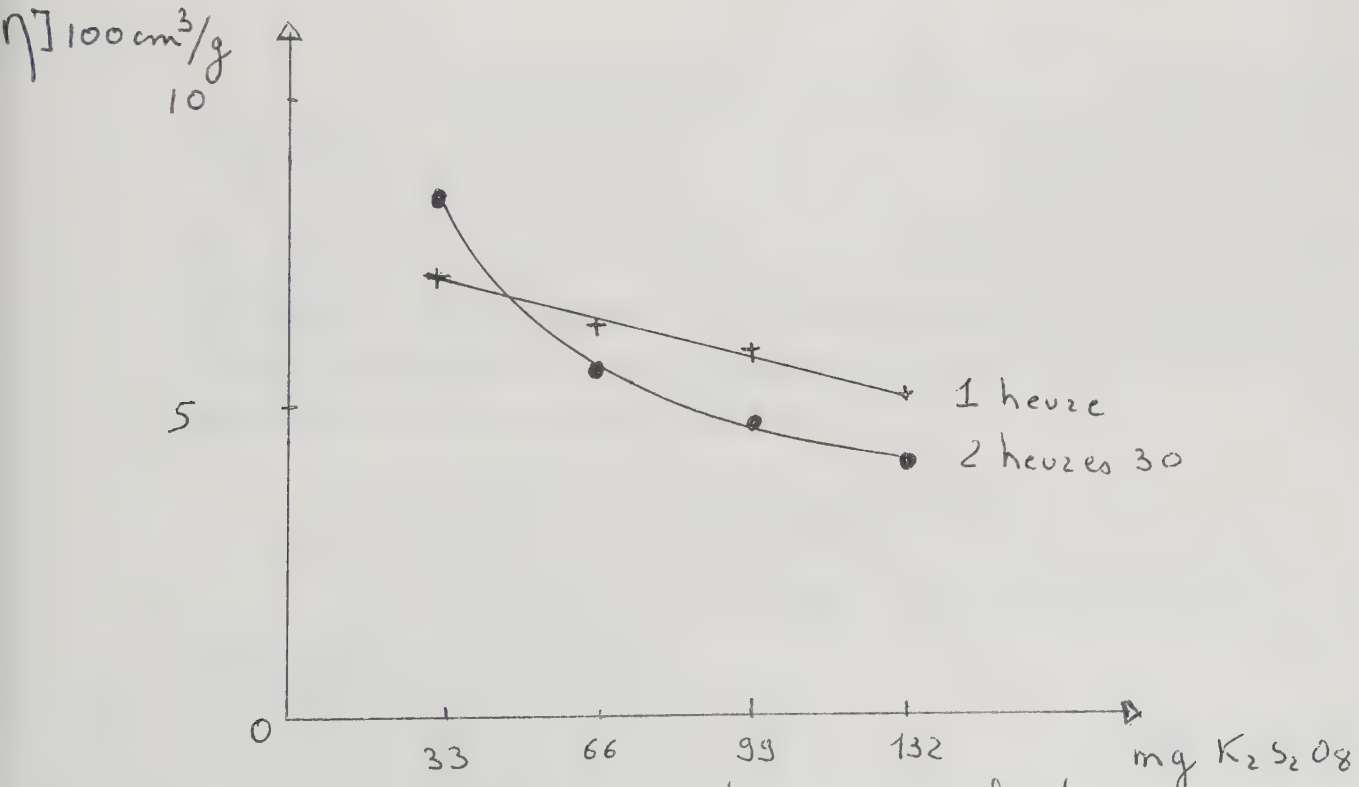
20 g de styrène, 2 cm^3 de diméthylformamide, 0,5 g de laurylsulfate de sodium, 50 mℓ Na_2HPO_4 : température 60°C.

Ces conditions sont restées fixes pour toutes les polymérisations en émulsion.

On a étudié le rendement et la viscosité en fonction de la quantité d'amorceur pour deux durées de polymérisation : 1 h et 2 h 30. L'amorceur utilisé est le persulfate de potassium.



graphe n°22 : Rendement en fonction de la quantité d'amorceur



graphe n°23 : Viscosité intrinsèque en fonction de la quantité d'amorceur

(mg) amorceur	33	66	99	132
$\mathcal{g}$ %	46	64	75	78
$[\eta]$ (100 cm^3/g)	7,1	6,5	5,8	5,2

Tableau n° 21 - Durée de polymérisation : 1 h

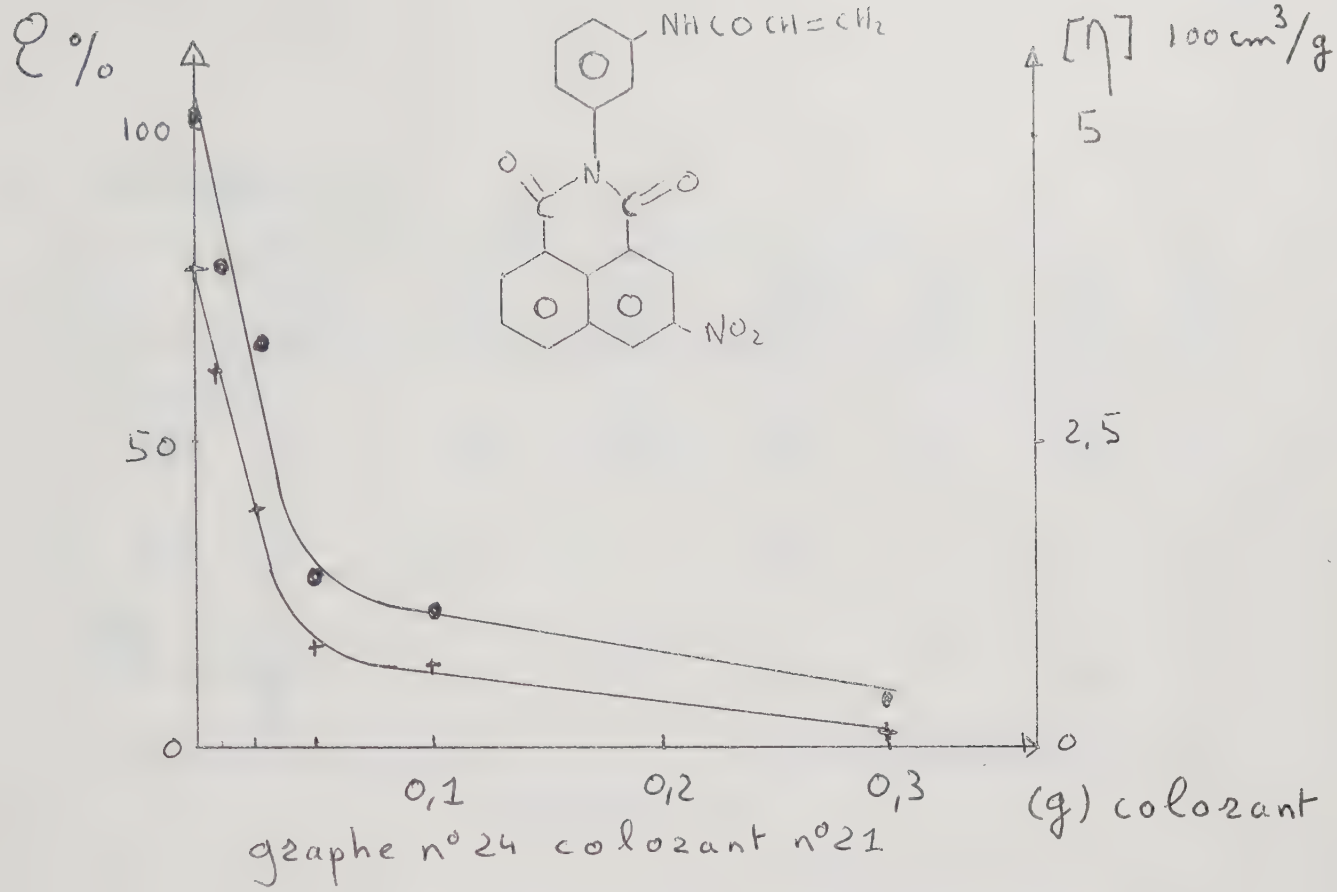
mg amorceur	33	66	99	132
Q %	77	83	88	91
$[\eta]$ 100 cm^3/g	8,5	5,6	4,9	4,6

Tableau n° 21 - Durée de polymérisation : 2 h 30

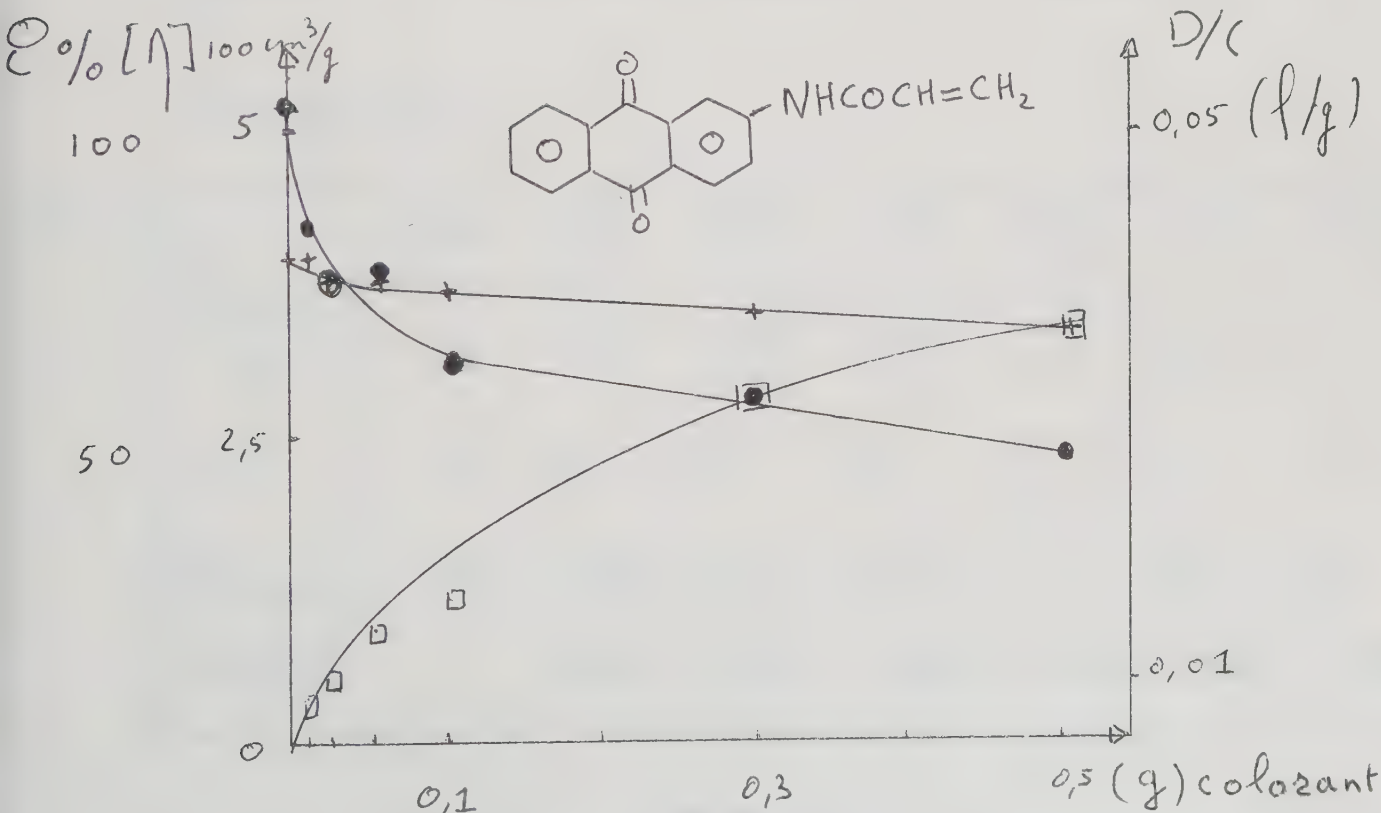
Les variations obtenues aux tableaux 20 et 21 sont conformes à la théorie. On remarque que pour les fortes concentrations en amorceur, c'est à dire quant le rendement est élevé, la viscosité n'augmente pas avec la durée de polymérisation, ceci est dû au fait qu'aux grandes conversions, la vitesse de propagation diminue par suite de la faible mobilité des macroradicaux. Une chromatographie sur gel perméable montrerait certainement une plus grande dispersité au bout de 2 h 30 qu'au bout d'une heure de polymérisation.

2/ Copolymérisation avec les colorants

On a travaillé avec un temps de polymérisation de 1 h en présence de 132 mg de $K_2S_2O_8$.



graphe n° 24 colorant n° 21



graphe n° 25 colorant n° 27

a) colorant n° 21

n°	PSE8	E211	E212	E213	E214	E215
colorant (g)	0	0,01	0,025	0,05	0,1	0,3
ϱ %	78	60	38	15,5	13	2
[η] 100 cm^3/g	5,2	3,9	3,25	1,4	1,1	0,2

Tableau n° 22

L'influence inhibitrice du colorant apparaît bien sur le graphe n° 24 : forte chute du rendement et de la viscosité.

b) colorant n° 27

n°	PSE8	E271	E272	E273	E274	E275	E276
colorant (g)	0	0,01	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5
ϱ %	78	78	74	72	71	70	67
[η] 100 cm^3/g	5,2	4,25	3,6	3,7	3	2,7	2,3
D/C (1/g)		0,0036	0,0050	0,0088	0,0105	0,0262	0,0328

Tableau n° 23

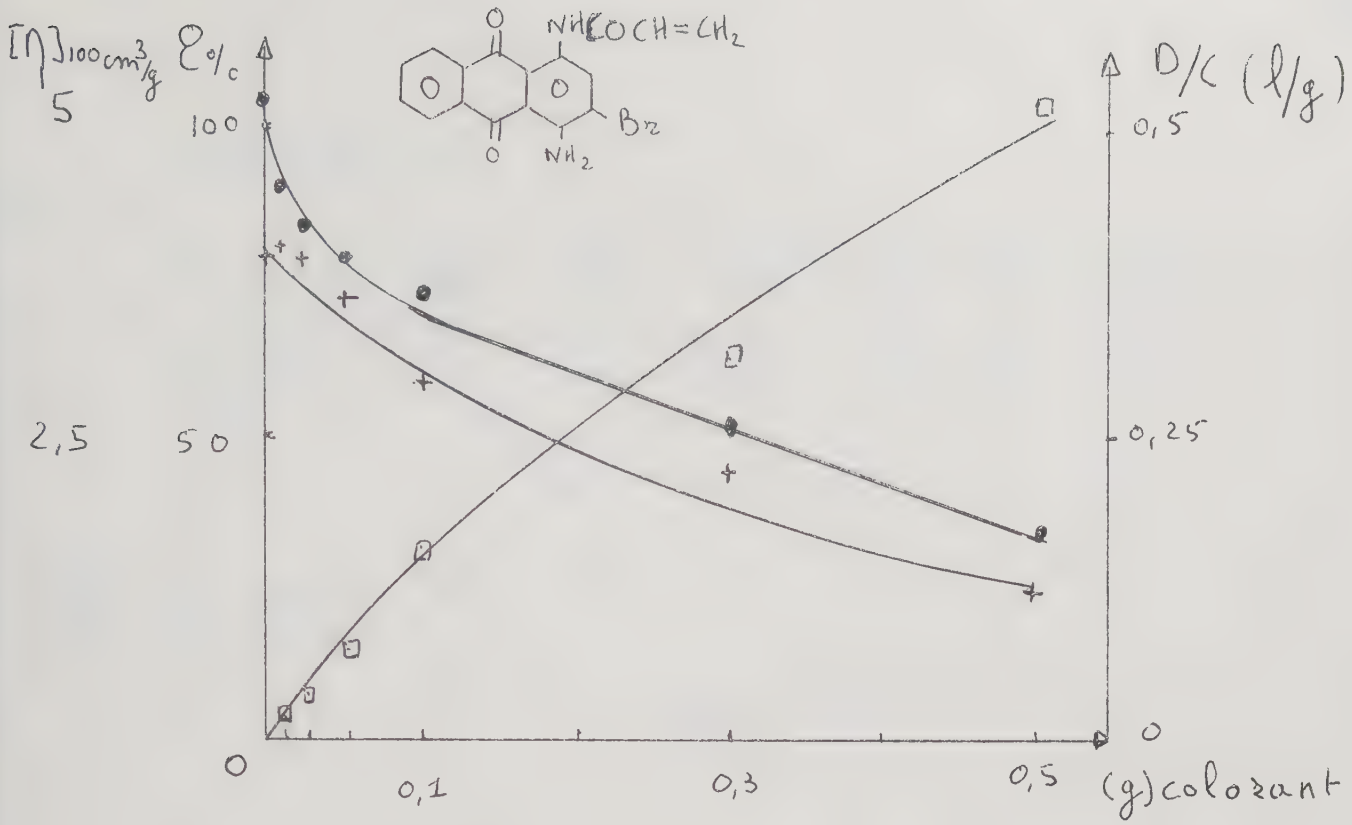
Le colorant n° 27 ne modifie pratiquement pas le rendement. Par contre, on observe une forte chute de viscosité pour de faibles concentrations de colorants. Nous pensons qu'il s'agit probablement plus d'une modification de la structure physique du polymère (formation de branchements ou autre phénomène amenant une variation du coefficient) que d'un abaissement de masse. Nous n'avons malheureusement pas pu calculer les masses molaires, celles-ci étant trop élevées. On remarque que le nombre de motifs incorporés n'est pas ici non plus proportionnel à la quantité de colorant mise en jeu.

c colorant n° 28

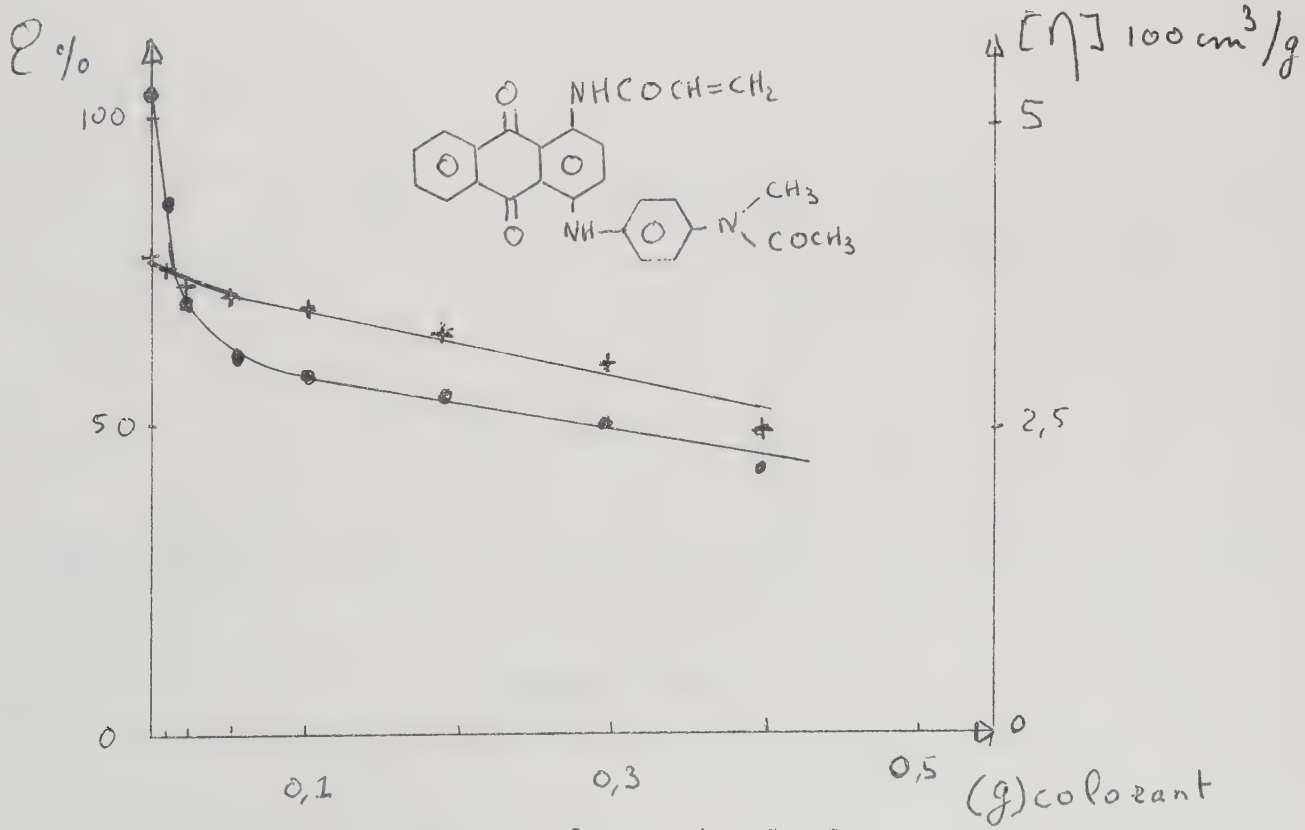
n°	PSE8	E281	E282	E283	E284	E285	E286
Colorant (g)	0	0,01	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5
Q %	78	80	77	72	59	44	24
$[\eta]$ ($100\ cm^3/g$)	5,2	4,5	41	3,9	3,7	2,5	1,6
D/C (l/g)		0,0135	0,0332	0,0718	0,153	0,312	0,525

Tableau n° 24

On voit sur le graphe 26 que l'introduction de colorant fait diminuer le rendement. On peut donc penser qu'on a des réactions de transfert.



graphe n°26 colozant n°28



graphe n°27 colozant n°29

d) colorant n° 29

n°	PSE8	E291	E292	E293	E294	E295	E296	E297
Colorant (g)	0	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
ℓ %	78	75	74,5	72	70	65	59	49
[η] (100 cm^3/g)	5,2	4,3	3,5	3,0	2,9	2,7	2,4	1,9

Tableau n° 25

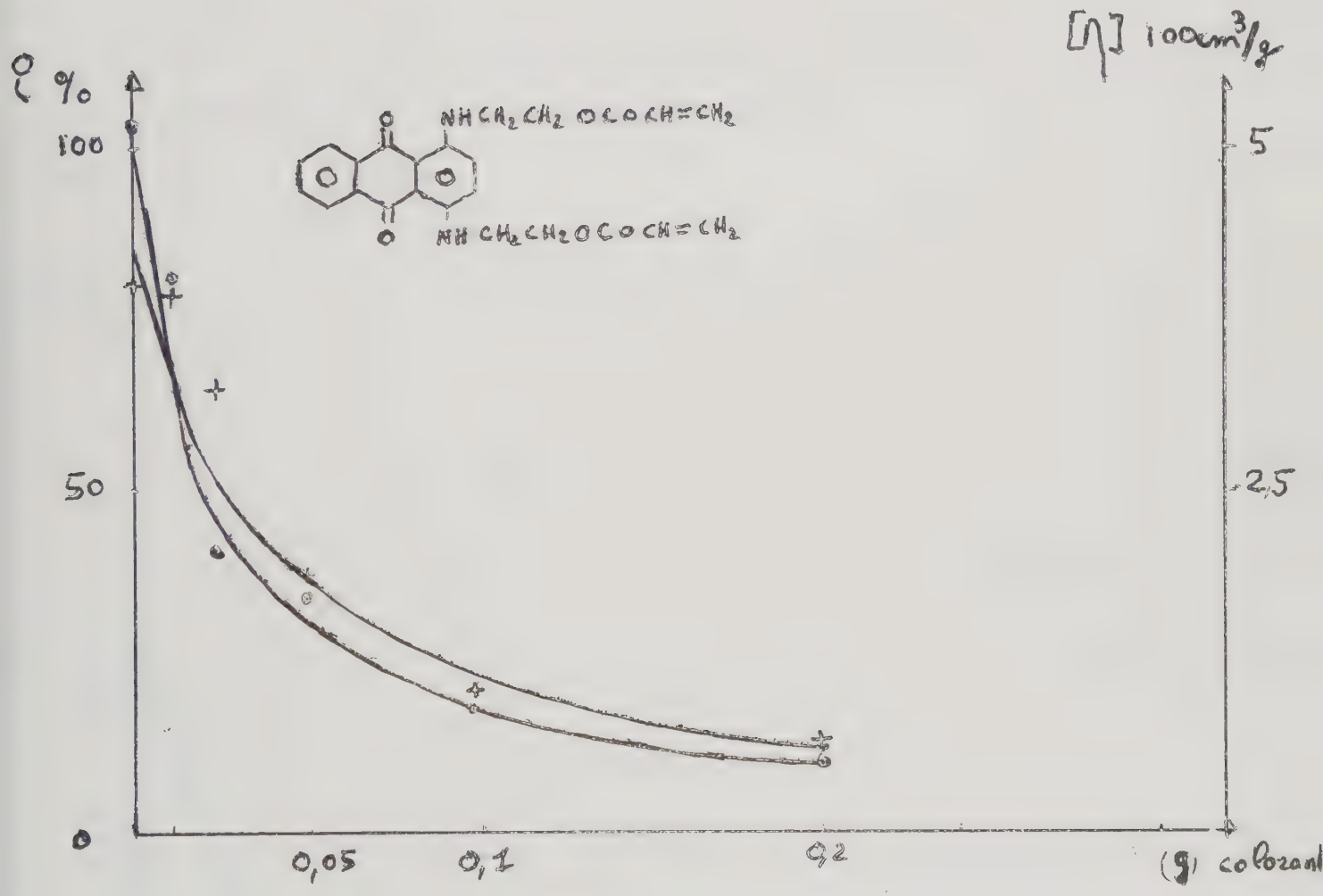
Dans le cas du colorant n° 29 on peut aussi estimer que l'introduction d'une très faible quantité de colorant modifie la structure physique du polymère.

e) colorant n° 33

n°	PSE8	E331	E332	E333	E334	E345
colorant (g)	0	0,01	0,025	0,05	0,1	0,2
ℓ %	78	80	67	40	22	14
[η] (100 cm^3/g)	5,2	4,3	2,1	1,9	1	0,64

Tableau n° 26

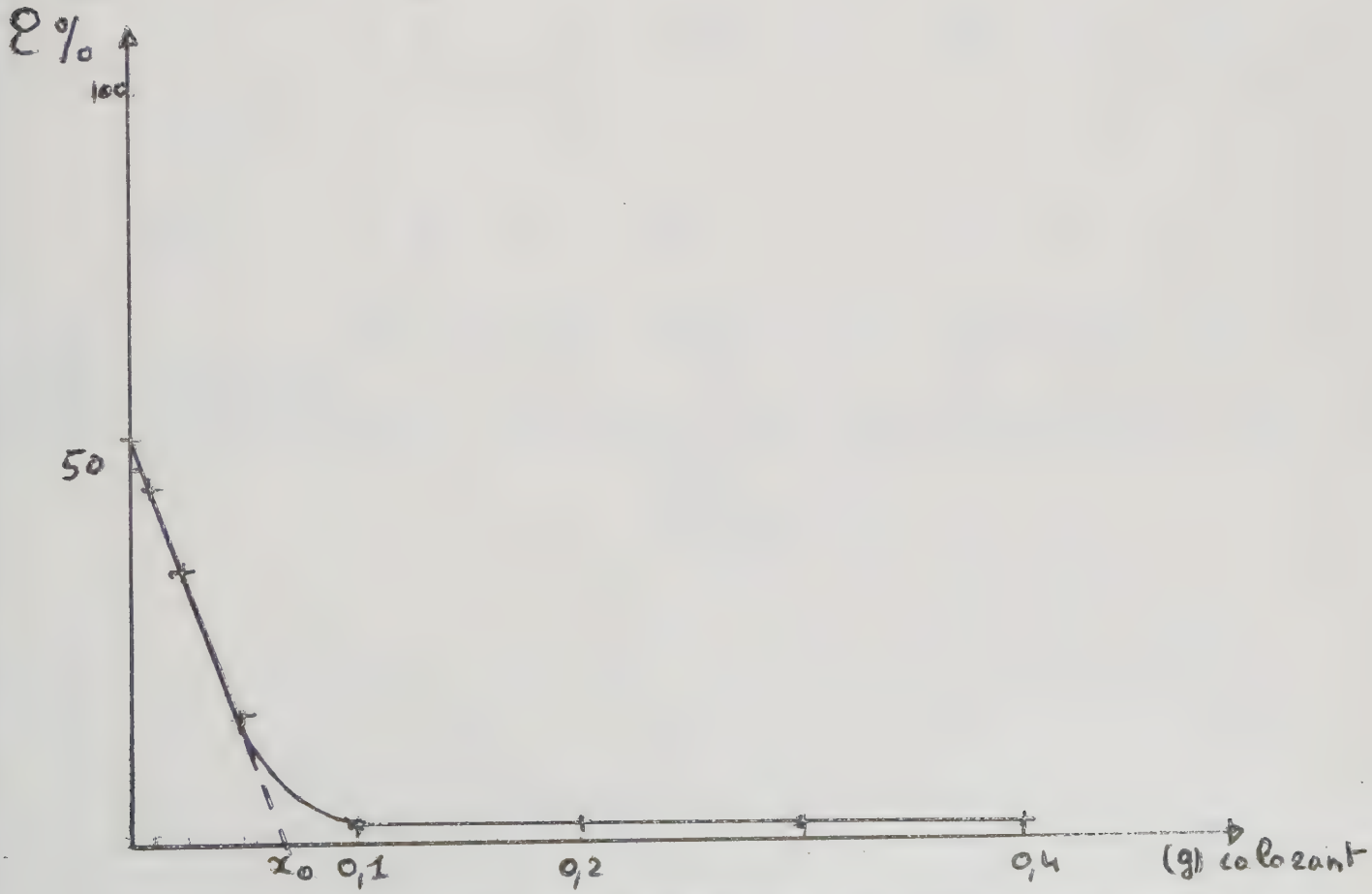
Le comportement de ce colorant est assez intéressant. En effet il amène des allures de courbes voisines de celles du colorant 21 qui possède un groupe inhibiteur. Ce pourrait être ici l'amine secondaire. Cependant on aurait pu s'attendre à obtenir une augmentation de viscosité vu que le colorant possède deux doubles liaisons or il n'en est rien. Nous avons copolymérisé ce colorant



Graphe n° 28 - colorant n° 33

En masse avec le styrène en présence d'azobis isobutyronitrile (ABIBN) on voit que pour des quantités très faibles de colorant (0,05 g pour 20 ml de styrène), le polymère devient insoluble. De plus, on n'observe plus de fusion vers 240°, le polymère restant sous un aspect caoutchouteux.

Nous avons effectué une deuxième expérience, cette fois çi avec le peroxyde de benzoyle, et nous avons obtenu la courbe 29. De plus le polymère n'est plus bleu outremer comme le colorant mais violet-rouge. La courbe 29 tend à montrer qu'on a réaction entre le peroxyde de benzoyle et le colorant. L'extrapolation de la pente à l'origine de la courbe du rendement en fonction du pourcentage en colorant coupe l'axe des x en une concentration xo



Courbe 29 - polymérisation en masse du colorant 33 en présence de Bz_2O_2

en colorant pour laquelle la réaction théorique de substitution devrait être totale. On trouve que une mole de colorant devrait réagir avec deux moles de peroxyde donc avec quatre radicaux phényle. Or la réaction est du type (16)

$$A\mathcal{Z}. + A\mathcal{Z}'H + AR^{\circ} \qquad A\mathcal{Z} - A\mathcal{Z}' + A\mathcal{Z}H$$

Il y a donc une disubstitution du colorant. $A\mathcal{Z}.$ peut être un radical benzoyle ou un radical phényle.

IV POLYMERISATION EN SOLUTION

a) colorant n° 21

n°	PS1	S211	S212	S213	S214	S215	S216
colorant (g)	0	0,025	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
Q %	34	31	26	18	16,5	16	12
$[\eta]$ (100 cm^3/g)	0,3	0,29	0,23	0,2	0,18	0,16	0,1

Tableau n° 27

b) colorant n° 27

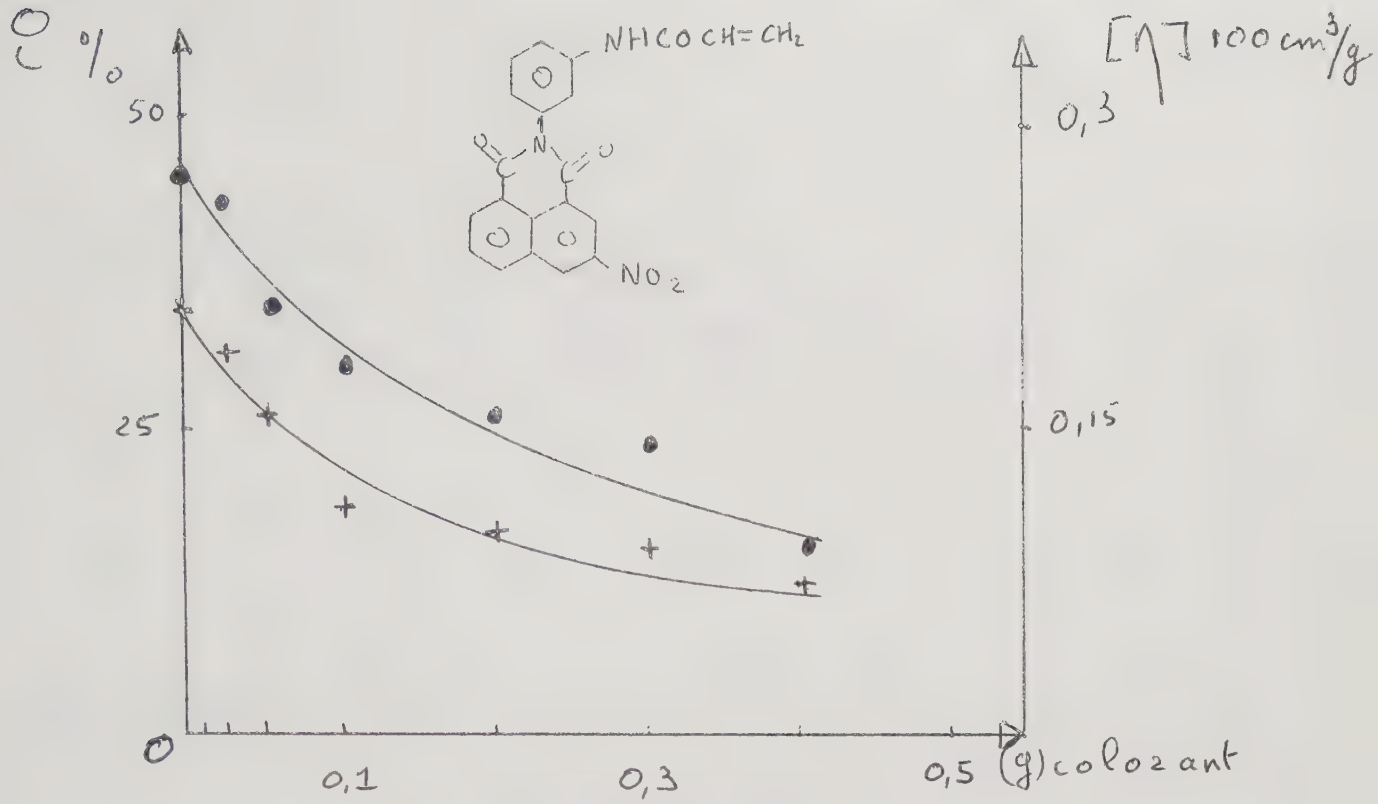
	n°	PS1	S271	S272	S273	S274	S276	S277	S278	S279
	colorant (g)	0	0,05	0,1	0,3	0,4	0,5	0,8	1,2	1,4
	ℓ %	34	28,5	22,5	20	18	16	16	16	16
[η]	(100 cm^3/g)	0,3	0,28	0,23	0,4	0,18	0,18	0,18	0,16	0,16
	D/C (1/g)		0,0035	0,0051	0,0153	0,0224	0,0274	0,0415		

Tableau n° 28

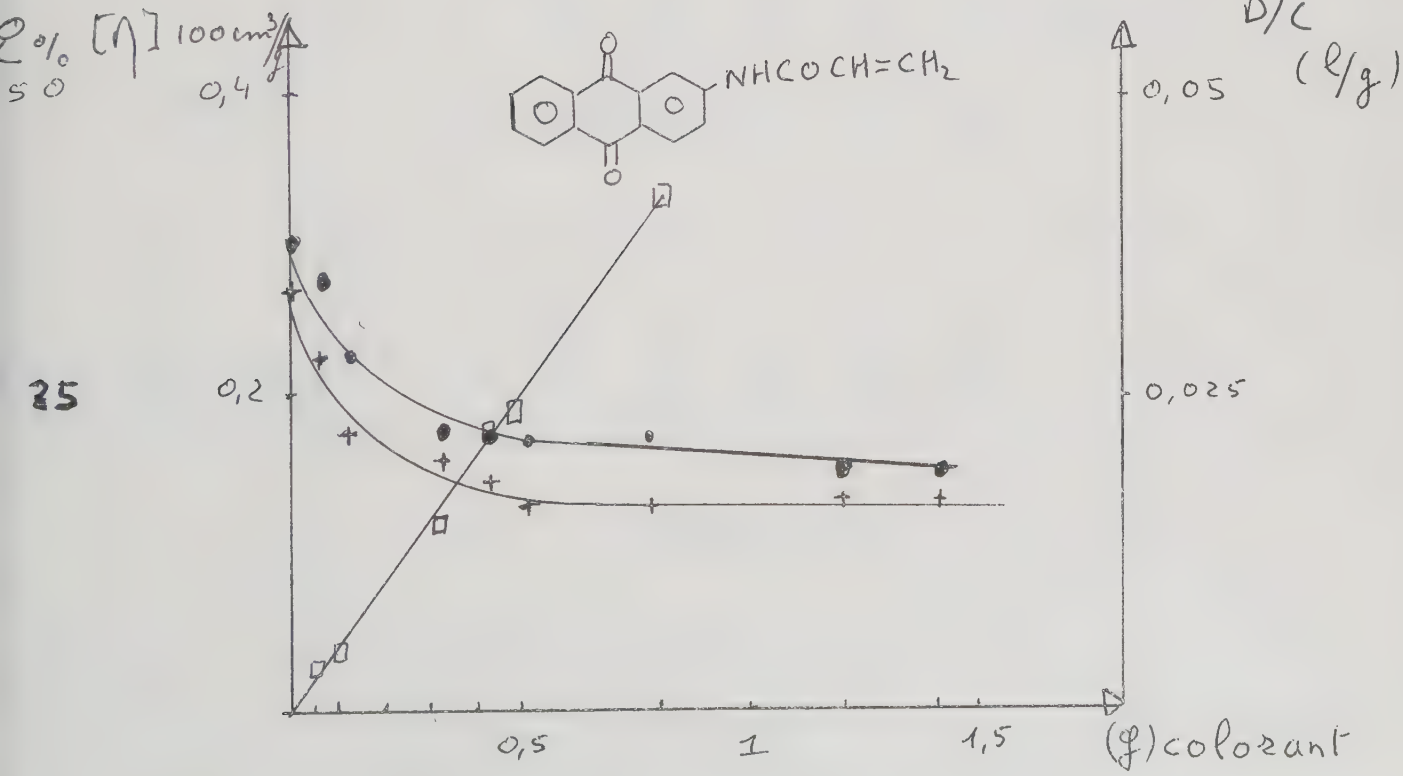
c) colorant n° 28

	n°	PS1	S281	S282	S283	S284	S285	S286
	colorant (g)	0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,4	0,5
	ℓ %	34	34	31	30	25	22	18
[η]	(100 cm^3/g)	0,3	0,3	0,3	0,27	0,24	0,2	0,14
	D/C(1/g)		0,023	0,104	0,227	0,65	0,95	1,18

Tableau n° 29



graphe 30 colozant n°21



Courbe n°31 colozant n°27

d) colorant n° 26

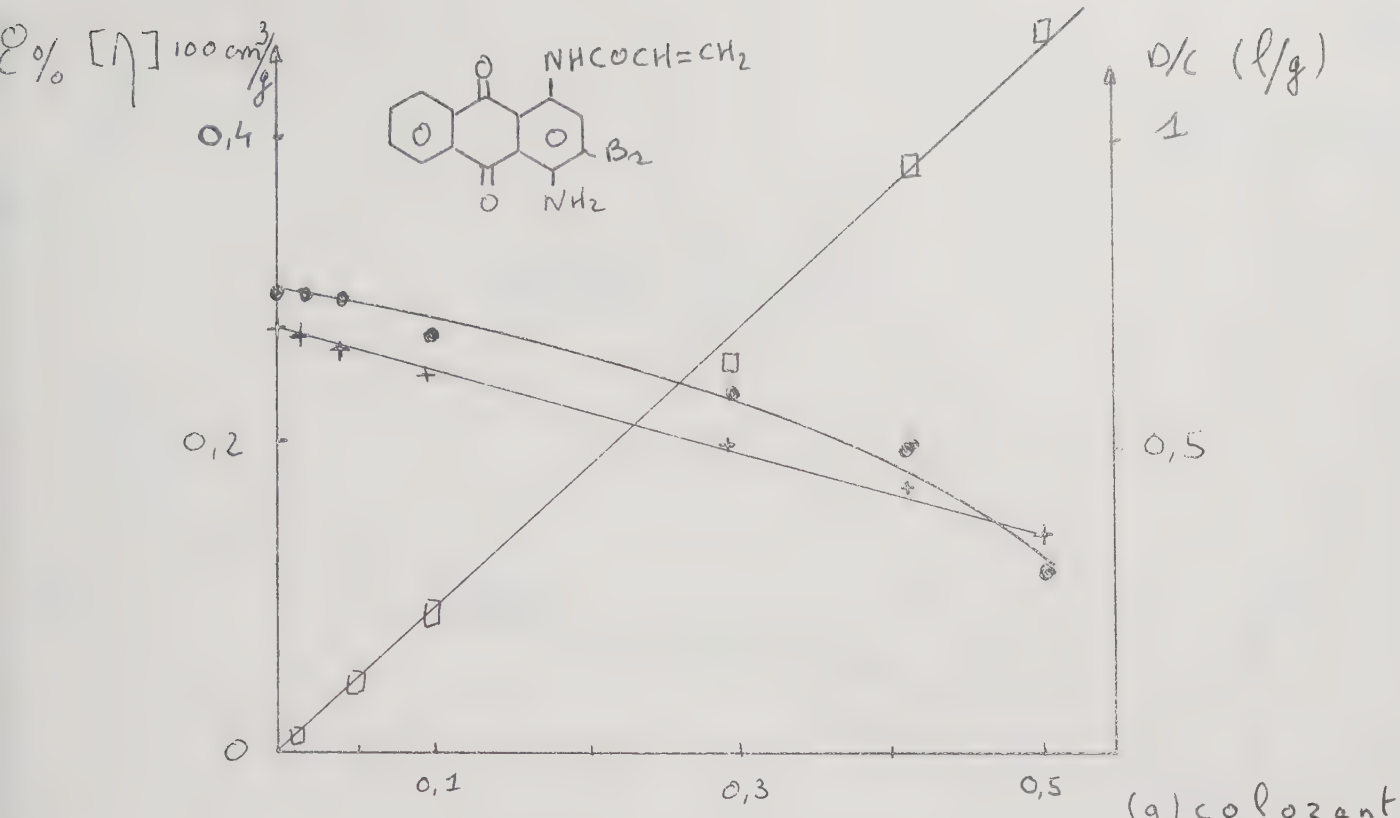
n°	PS1	S261	S262	S263	S264	S265	S266
colorant (g)	0	0,01	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5
Q %	34	36	32	30	22	17	8,5
$[\eta]$ ($100\ cm^3/g$)	0,3	0,3	0,3	0,29	0,25	0,22	0,12

Tableau n° 30

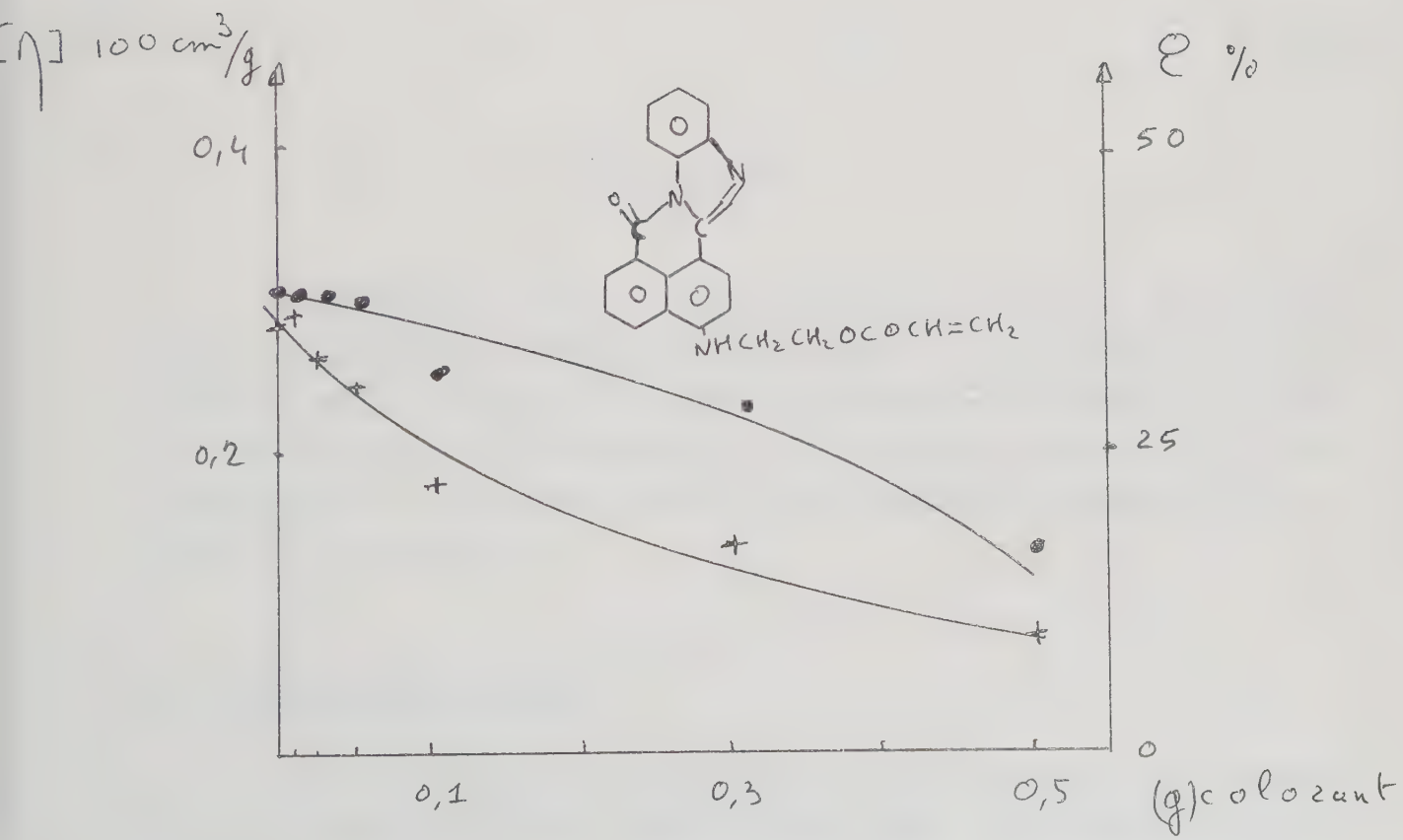
e) colorant n° 36

n°	PS1	S361	S362	S363	S364	S365	S366	S367	S368	S369
colorant (g)	0	0,01	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	1	1,5	3
Q %	34	29	29	32	32	27	27	23	19	10
$[\eta]$ ($100\ cm^3/g$)	0,3	0,3	0,3	0,28	0,28	0,26	0,25	0,2	0,21	0,13

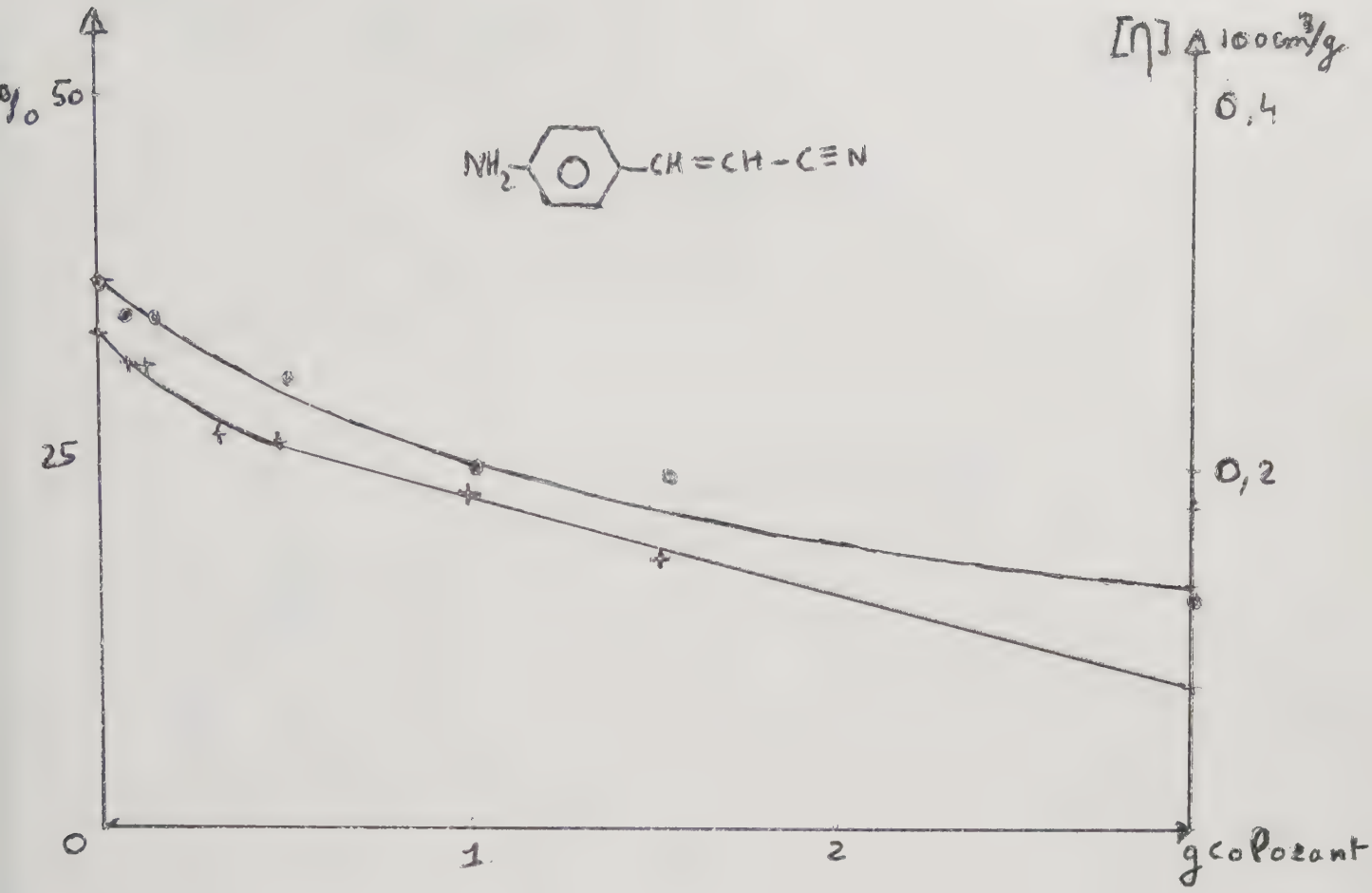
tableau n° 31



Courbe 32 colozant 28



Courbe 33 colozant 26

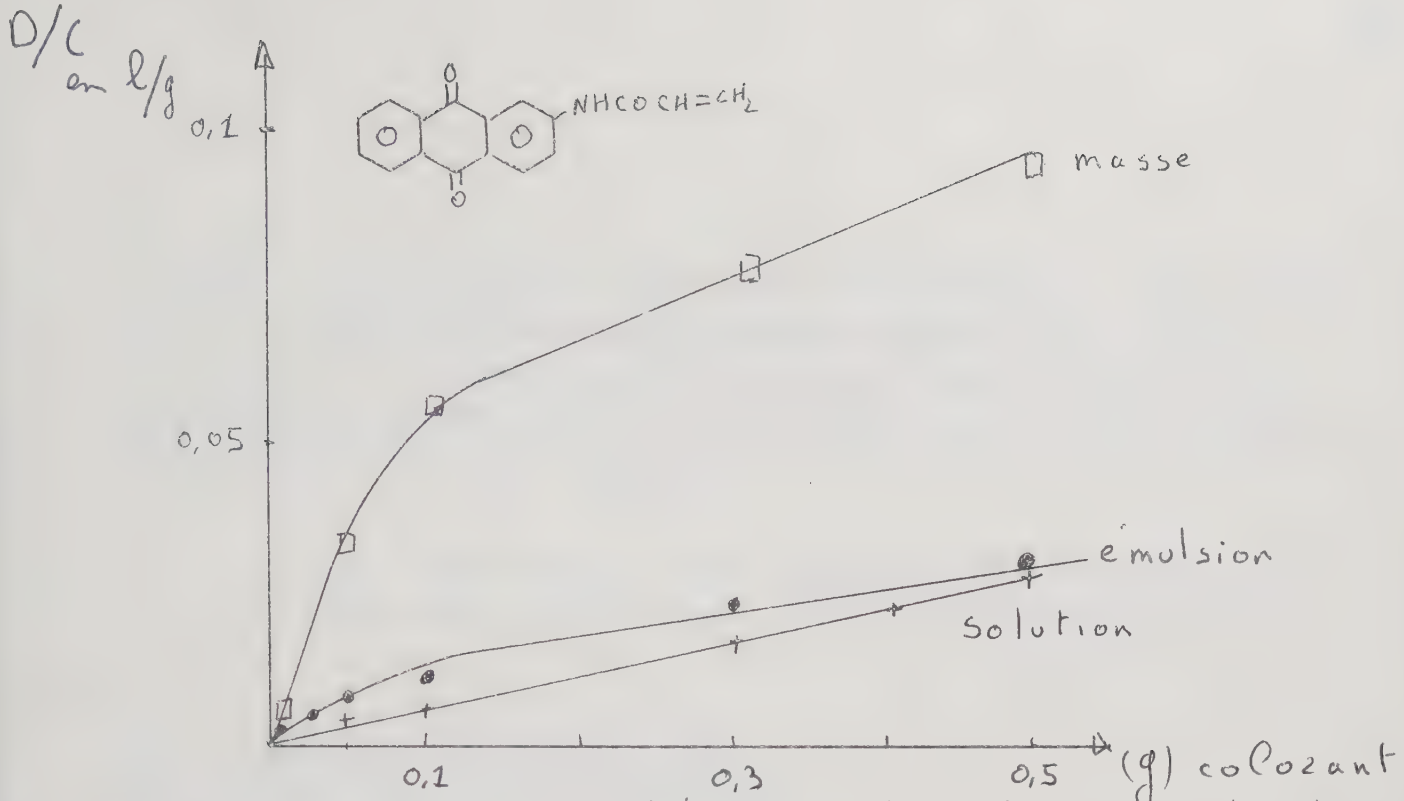


Courbe 34 - Colorant 36

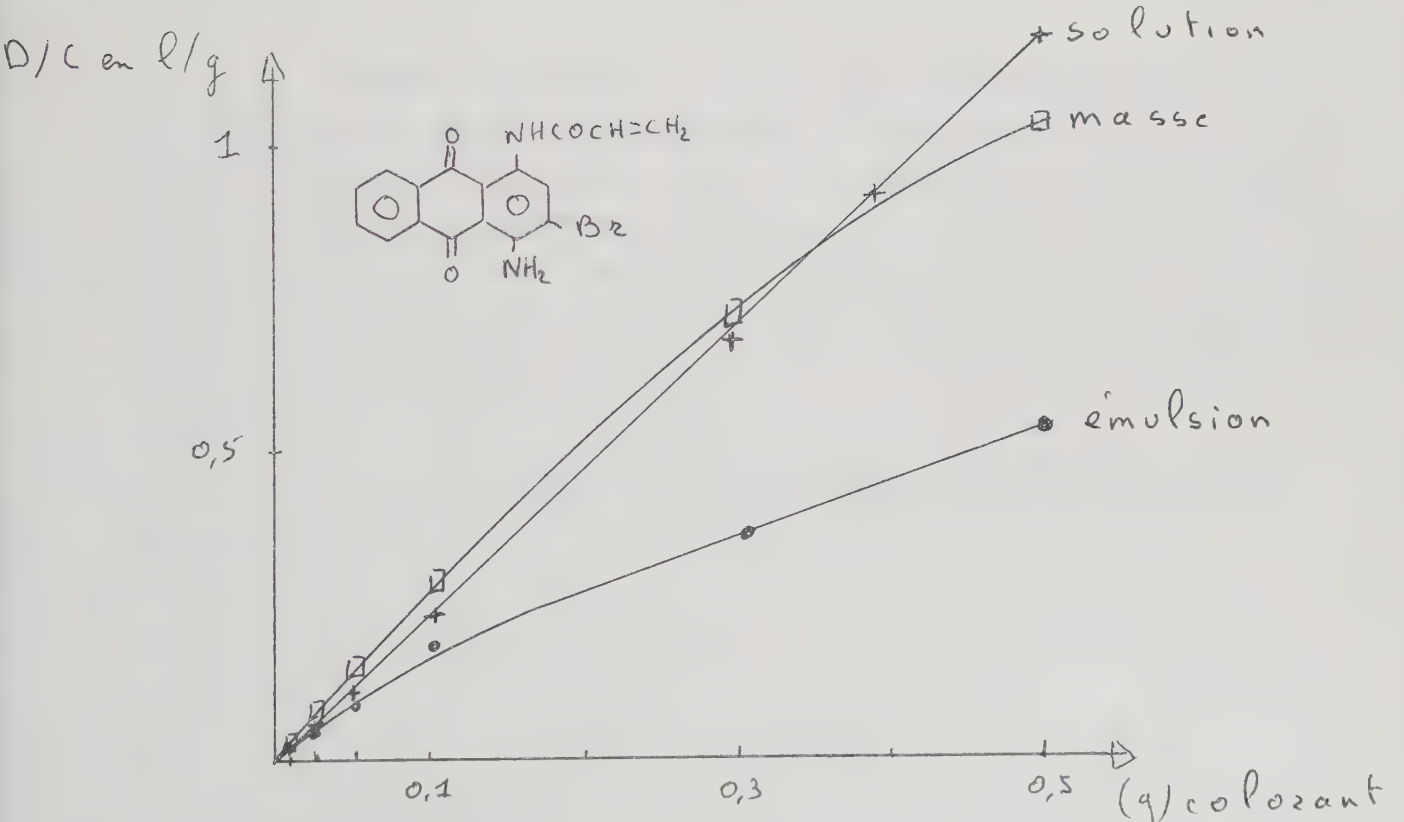
On obtient pour la copolymérisation en solution des résultats assez voisins quant à l'allure des courbes à ce qu'on obtenait pour la polymérisation en émulsion. La quantité de motifs colorants introduits est proportionnelle à la quantité de colorant mise en jeu dans la réaction courbe 31 et 32. Dans tous les cas on observe une baisse de rendement et de viscosité.

V RENDEMENT EN COLORANT

Il est intéressant de comparer l'efficacité de chaque méthode quant à l'introduction des motifs colorés. Pour cela nous représentons sur les courbes 35 et 36, la quantité D/C qui est proportionnelle en nombre de motifs colorés introduits dans le copolymère en fonction de la quantité de colorants mise dans le système réactionnel et ceci pour les colorants 27 et 28.



graphe n°35 : Quantité de colozant introduite dans la chaine en fonction de la quantité de colozant mise en jeu (colozant n°27)



graphe n°36 : Quantité de colozant introduite dans la chaine en fonction de la quantité de colozant mise en réaction (colozant n°28)

L'étude de ces deux courbes montre que les colorants ne s'introduisent pas de la même manière suivant la méthode employée. Dans les deux cas, il semble que l'introduction de colorant est favorisée dans une polymérisation en masse. La différence de comportement des deux colorants nous paraît difficile à expliquer.

Dans l'intervalle de concentration en solvant choisi, seule la polymérisation en solution donne un rendement en colorant constant.

VI ETUDE THERMIQUE DES COPOLYMERES

Nous avons étudié pour les trois méthodes de polymérisation, la température de transition vitreuse par analyse thermomécanique et la température de dépolymérisation en analyse thermique différentielle.

L'étude faite étant une étude des variations de propriétés mécaniques, nous avons essayé de placer les échantillons dans des conditions semblables. Pour cela, nous avons porté une quantité toujours à peu près égale de polymère à 250° dans une capsule en aluminium. Une fois fondu, on refroidit rapidement et on procède à l'analyse thermomécanique. On redétermine plusieurs fois la courbe donnant la température de transition vitreuse jusqu'à ce qu'il n'y ai plus de variations de la température de transition vitreuse.

La vitesse d'accroissement de température a été de 5° par minutes.

a) copolymères préparés par polymérisation en solution

n°	PS1	S271	S272	S273	S274	S275
colorant (g)	0	0,05	0,1	0,3	0,4	0,5
T g	90	92	93	93	96	96
T Dep	310	306	305	303	302	302

Tableau n° 32

n°	PS1	S281	S282	S283	S284
colorant (g)	0	0,01	0,05	0,3	0,5
T g	90	97	97	97	95
T Dep	310	309	295	283	277

Tableau n° 33

b) copolymères préparés par polymérisation en masse

n°	PSMg	M271	M278	M274	M275
colorant (g)	0	0,01	0,1	0,3	0,5
T g	84	85	89	96	99
T Dcp	309	309	309	306	305

Tableau n° 34

n°	PSM	M281	M282	M284	M285	M286
colorant (g)	0	0,01	0,025	0,1	0,3	0,5
T g	84	92	98	101	101	101
T Dep	309	307	306	304	292	285

Tableau n° 35

c) polymères préparés par polymérisation en émulsion

n°	PSE8	E271	E273	E275	E276
colorant (g)	0	0,01	0,05	0,3	0,5
T g	100	97	92	92	91
T Dep	320	315	316	314	311

Tableau 36

n°	PSE8	E282	E284	E285	E286
colorant (g)	0	0,025	0,1	0,3	0,5
T g	100	100	96	97	101
T Dep	320	311	309	303	295

Tableau 37

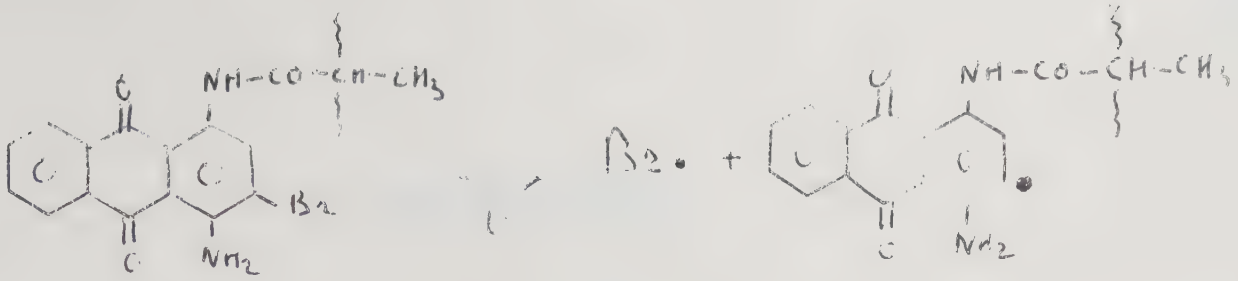
d) Interprétation

Nous pensons que pour les points de transition vitreuse, on ne peut tenir vraiment de compte des valeurs absolues des températures obtenues, en effet, la méthode de préparation des échantillons peut entraîner des variations de la température de transition vitreuse qui seraient dues par exemple, à l'existence de contraintes. De plus, on ne peut comparer les variations obtenues que dans le cadre d'une même méthode de polymérisation, car les polymères n'ont pas été traités exactement de la même manière.

En ce qui concerne la température de transition vitreuse, l'examen des tableaux 32 et 33 montre une légère augmentation de celle-ci avec la quantité de colorant. Cette augmentation est plus sensible pour la polymérisation en masse (tableau 34, 35). Cette variation peut être attribuée à la formation de branchements. La plus grande variation pour la polymérisation en masse est peut-être due au fait qu'on introduit plus de colorant dans la chaîne au cours d'une polymérisation en masse qu'au cours d'une polymérisation en solution.

Il est difficile d'expliquer l'abaissement de la température de transition vitreuse pour la polymérisation en émulsion.

Pour la température de dépolymérisation : on voit qu'elle varie peu pour le colorant 27 (tableau 32, 34, 36). Par contre on observe un abaissement plus important pour le colorant 28 (tableau 33, 35, 37). Cette diminution de la stabilité du polymère provient certainement de la faible stabilité de la liaison carbone-brome. On doit avoir une réaction du type



La formation du radical Br° à haute température favorisant la réaction de dépolymérisation.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude sur la préparation de copolymères colorés par structure nous a permis de mettre en évidence les problèmes inhérents à l'introduction de molécules de colorants, particulièrement les phénomènes d'inhibition, de transfert, de branchement et de modification de la structure du polymère. Nous avons synthétisé une vingtaine de colorants polymérisables à terminaisons acryliques. Nous les avons homopolymerises. Nous avons montré la possibilité de greffage thermique de ces colorants sur un matériau macromoléculaire. Nous avons étudié la copolymérisation du styrène et de ces colorants par utilisation de trois méthodes : polymérisation en masse, polymérisation en solution, polymérisation en émulsion. En général, l'addition de molécules de colorants au mélange réactionnel modifie d'une façon notable les résultats des polymérisations. Cependant, nous pensons que les masses molaires des copolymères obtenus par polymérisation en émulsion, étant très supérieures à celles des produits utilisés industriellement permettent d'espérer le développement industriel de cette coloration.

PARTIE EXPERIMENTALE

A) SYNTHESE DU PARA AMINO PHENYL NAPHTALIMIDE

On ajoute 21,6g de paraphénylène diamine à une solution de 10g d'anhydride naphtolique dans 300 cm^3 de D.M.F.. On porte 24 h à ébullition. Le produit précipite après refroidissement. On filtre, lave à l'alcool puis à l'eau, on sèche à 80°. On obtient 12,3 g d'un produit jaune d'or TF > 300°

Analyse $C_{18}N_2H_{12}O_2$	Calc. % :	C	75	H	4,16	N 9,72
	Tr.		74		4,3	9,5

B SYNTHESE DU [AMINO-4, NITRO-3 PHENYL] NITRO-4 NAPHTALIMIDE

On ajoute 20 g de nitro-2 para phénylène diamine à une solution de 14g d'anhydride nitro-4 naphtalique dans 400 cm^3 de D.M.F.. On porte à reflux pendant 18 h. Après refroidissement, on précipite avec un minimum d'eau. On filtre, on lave à l'éthanol. On recristallise dans un mélange eau/DMF. On recueille 21,8 g d'un produit marron TF > 300°

Analyse $C_{18}N_4H_{10}O_6$	Calc. % :	C	57,13	N	14,81	H 2,64
	Tr.		57		14,8	2,9

C CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE NITRO-4 NAPHTALIQUE ET DE L'ORTHO PHENYLENE DIAMINE

On porte à reflux 35g d'orthophenylène diamine et 16g d'anhydride nitro-4 naphtalique dans 500 cm^3 de DMF pendant 3 h. On refroidit, on précipite en ajoutant 250 cm^3 d'eau salé. On filtre, on lave à l'éthanol, on obtient 11,3 g d'un produit marron TF $>$ 300°

Analyse $C_{18}N_3H_9O_3$

Calc. % :	C	68,63	N	13,34	H	2,86
Tr.		69,5		13,0		3,39

D CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE BROMO-4 NAPHTALIQUE ET DE L'ORTHO PHENYLENE DIAMINE

On porte à ébullition 40g d'orthophenylene diamine et 28g d'anhydride bromo-4 naphtalique dans 450 cm^3 pendant 2 h. On obtient 9,3g d'un composé rouge . TF $>$ 300° (EtOH)

Analyse $C_{18}N_2H_9OB_2$

Calc. % :	C	61,91	N	8,02	H	2,58
		61,5		8,0		2,6

E SYNTHESE DU COLORANT N° 17

On porte un mélange de 6 g d'éthanolamine et 9,3 g du colorant n° 16 à 140° pendant 4 h. On obtient un produit rouge orangé possèdant une fluorescence verte en solution, par précipitation dans H_2O et recristallisation dans EtOH.

Analyse $C_{20}N_3H_{15}O_2$	Calc. % :	C	73,00	N	12,75	H 4,65
	Tr.		72,8		12,3	4,44

F SYNTHESE DU PARA ACRYLAMIDO PHENYL NAPHTALIMIDE

On ajoute lentement à 40°C, 2,7g de chlorure d'acide acrylique à un mélarge de 4g de triethylamine et 5,8 g de para aminophénylnaphtalimide dissous dans un mélange de 100 cc de DMF et 200 cm^3 de benzène. On laisse sous agitation 1 h, puis on porte à ébullition. On refroidit, on filtre. On entraîne à la vapeur le benzène du filtrat, on filtre à chaud. On recristallise dans un mélange DMF/H_2O. On obtient 6,3 g d'un produit jaune pâle.

Analyse $C_{21}N_2H_{14}O_3$	Calc. % :	C	73,63	N	8,28	H 4,12
	Tr.		73,8		8,2	4,2

G SYNTHESE DE L'AMINO-2 DIHYDROXY-1,4 ANTHRAQUINONE

On porte 14,4 g de dihydroxy-1,4 anthraquinone et 9 g de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution dans 1 l $\frac{1}{2}$ d'eau et 33 cm^3 de soude 30%, au bain marie pendant 3 h, puis on acidifie jusqu'à totale précipitation, on filtre on lave avec de l'eau chaude. On obtient 14,5 g de produit marron rouge.

Analyse $C_{14}N\ H_9O_4$	Calc. % :	C	65,8	N	5,5	H 3,5
	Tr.		64,7		4,9	3,4

H CONDENSATION DU CHLORURE D'ACIDE ACRYLIQUE ET DE L'AMINO-2 DIHYDROXY-1,4 ANTHRAQUINONE

A 14,2 g d'amino-2 dihydroxy-1,4 anthraquinone et 15 g de triéthylamine en solution dans 300 cm^3 de C_6H_6 et 50 cm^3 DMF, on ajoute lentement 7,5 g de chlorure d'acide acrylique à 40°C. On porte après addition une heure à ébullition. On refroidit, on filtre. On entraîne à la vapeur le filtrat puis filtre à chaud. On lave à l'eau chaude. On reprend le précipité dans du benzène. On filtre le précipité qui est lavé à l'éthanol. C'est un produit marron : acrylamido-2 dihydroxy anthraquinone. On en obtient 6 g.

Analyse $C_{17}N\ H_{10}O_5$	Calc. % :	C	66,12	N	4,54	H 3,23
	Tr.		66,5		4,4	3,6

On reprend la solution de benzène et on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à complète précipitation. On obtient un produit rouge (4,5g) le acrylamido-2 diacrylate-1,4 anthraquinone

	Calc. % :	C	66,23	N	3,37	H 3,60
Analyse $C_{23}NH_{15}O_7$						
	Tr.		66,1		3,32	4,18

I SYNTHESE DE L'ACRYLAMIDO-2 DIACETYL-1,4 ANTHRAQUINONE

A un mélange de 10 g 4 d'acrylamido-2 dihydroxy-1,4 anthraquinone et 15 g de triéthylamine dans 400 cm^3 de D.M.F. et 250 cm^3 C_6H_6, on ajoute 7 g de chlorure d'acétyle à 40°C. On porte à ébullition 1 h. On travaille la solution de manière habituelle. On obtient 9 g 4 d'un produit rouge orange.

	Calc. % :	C	61,73	N	3,79	H 4,06
Analyse $C_{19}N\,H_{15}O_7$						
	Tr.		62		3,65	4,12

J POLYMERISATION EN MASSE

On fait barboter un courant d'azote désoxygéné par une solution de Fieser (17) pendant 20 mn. On dissout le peroxyde de benzoyle dans le styrène. D'autre part on a préparé une solution de x grammes de colorant dans 2 cm^3 de D.M.F., dans un tube à essai vissé. On introduit 20 ml de styrène, on rebouche rapidement. On introduit le tube à essai dans un bain thermostaté à 60° C ± 0,5°C pendant 24 heures. On fait couler le polymère chaud ensuite dans de l'éthanol. On passe la solution avec un waring commercial Blendor (Labo Stando caen à 12000 t/mn. On filtre. On extrait le polymère dans un kumagawa pendant 24 h avec de l'éthanol. On sèche sous vide à 100° Pendant 24 h.

K POLYMERISATION EN EMULSION

Dans un réacteur muni d'une agitation d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 50 cm^3 d'eau, 0,5 g de laurylsulfate de sodium, 132 mg de persulfate de potassium et 50 mg de Na_2HPO_4. Dans l'ampoule à brome on verse 20 g de styrène et une solution de colorant (0,01 - 0,5 g) dans 2 cm^3 de D.M.F. On dégaze avec de l'azote desoxygéné par la solution de Fieser (17) pendant cinq minutes sous agitation. On verse le styrène dans le réacteur et on dégaze encore pendant 15 mn. On porte ensuite le réacteur rapidement à 60°. Au bout d'une heure, on précipite le polymère dans de l'éthanol. On filtre. On extrait à l'éthanol pendant 24 h dans un kumagawa. On sèche sous vide à 80° pendant 24 h.

L POLYMERISATION EN SOLUTION

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant et d'une agitation, on met 20 g de styrène, 0,05 g d'azobis isobutyronitrile, le colorant (0,01 - 4 g) dans 100 cm^3 de toluène/DMF (90/10).

On dégaze avec de l'azote désoxygéné par la solution de Fieser pendant 20 minutes. On porte ensuite à 100°C pendant 24 h en gardant un très faible débit d'azote. On précipite dans de l'éthanol. On filtre, on extrait à l'éthanol dans un kumagawa pendant 24 h. On sèche à l'étuve à 40°C pendant 5 jours.

M APPAREILS UTILISES

Colorimétrie : Appareil mono faisceau Jean et Constant (Prolabo), cuve de verre de 1 cm.

Osmométrie : Osmomètre à membrane Hewlett Packard n° 501 (Méchro Lab) dans le toluène à 37°C

Analyse thermique différentielle, analyse thermomécanique, analyse thermogravimétrique : Dupont de Nemours (900, 950, 941).

B I B L I O G R A P H I E

- P. GANGNEUX — Thèse de Docteur ingénieur 29 Juin 1972 - Rouen
2 - B. PETIT — Thèse de Docteur ingénieur Juillet 1973 - Rouen
3 - J.C. BONNET — Thèse de Docteur ingénieur Juin 1971 - Rouen
4 - Brevet Français n° 1.436.140 Tanabe Sciaku 30 Mars 1965
5 - Brevet Russe n° 173410
6 - STAUNDINGER STEINHOFER — J.Am. Chem. Soc. 81, 4239 (1959)
7 - H.W MELVILLE et al — Proc. Roy. Soc. (London) A 221, 453 C (1954)
8 - J.C. BEVINGTON et al — J. Pol. Sci. 12, 449 (1954)
9 - W.D. HARKINS — J. Al. Chem. Soc. 69, 1428 (1947)
10 - J.W. BUITENBACH et H.BURGER — Makromol. Chem. 54, 60 (1962)
11 - A. ZUCKMAYER — Ber. 1899 p 3283
12 - M. CHAMPENOIS — Thèse de Docteur Ingénieur Juillet 1974
13 - R.A. PIZARELLO, A.F. SCHNEID — U.S. 3.288, 273
14 - P. LAINE — Thèse de Docteur Ingénieur Janvier 1974 - Rouen
15 - O. DAVIES — Design and analysis of industrial experiments. (Oliver et Boyd)
16 - H. GRAMM et A.HAMMOND — Chimie organique (Gauthier-Villars)
17 - A. VOGEL — Practical organic chemistry (longman)

S O M M A I R E

Page

INTRODUCTION

I GENERALITES SUR LE POLYSTYRENE

1) Chimie de la polymérisation radicalaire du polystyrène 3

2) Technologie de la polymérisation du styrène 6

3) Caractérisation et propriétés physiques 13

II SYNTHESE DE COLORANTS

1) Choix des colorants 21

2) Synthèses préparatoires 21

3) Réaction d'acrylation 29

4) Autres colorants monomères utilisés 35

5) Spectre de résonance magnétique nucléaire de colorants acrylamide 35

III HOMOPOLYMERISATION DES COLORANTS

1) Homopolymérisation 38

2) Analyse thermique différentielle 43
Analyse thermogravimétrique 44

3) Greffage de colorants sur polystyrène 48

4) Spectre visible des colorants et homopolymères

IV COPOLYMERISATION RADICALAIRE DES COLORANTS ET DU STYRENE

1) polymérisation en masse 52

2) polymérisation en émulsion 82

page

3) polymérisation en solution 92

4) Rendement en colorant 97

5) Etude thermique des copolymères 99

V CONCLUSION GENERALE 104